

## STN Karlsruhe

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
ACCESSION NUMBER: 2003-031205 [03] WPIDS  
DOC. NO. NON-CPI: N2003-024633  
DOC. NO. CPI: C2003-007290  
TITLE: Proton-conducting electrolyte membrane and electrode unit  
used in fuel cell or stack, e.g. direct methanol or  
reformat fuel cell, comprises composite of porous glass  
substrate and ceramic material impregnated with proton  
conductor.  
DERWENT CLASS: A85 E19 L03 X16  
INVENTOR(S): HENNIGE, V; HORPEL, G; HYING, C; HOERPEL, G  
PATENT ASSIGNEE(S): (CREA-N) CREAVIS GES TECHNOLOGIE & INNOVATION MBH  
COUNTRY COUNT: 100  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 10115928	A1	20021010	(200303)*		22	H01M008-02<--	
WO 2002080297	A2	20021010	(200303)	GE		H01M008-10	
RW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ							
NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZM ZW							
W: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK							
DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR							
KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT							
RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM							
ZW							
AU 2002229750	A1	20021015	(200432)			H01M008-10	

## APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 10115928	A1	DE 2001-10115928	20010330
WO 2002080297	A2	WO 2002-EP1550	20020214
AU 2002229750	A1	AU 2002-229750	20020214

## FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
AU 2002229750	A1 Based on	WO 2002080297

PRIORITY APPLN. INFO: DE 2001-10115928 20010330

## INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: H01M008-02; H01M008-10  
SECONDARY: C03C003-085; C03C003-091; H01M004-88

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

BASIC ABSTRACT:

DE 10115928 A UPAB: 20030113

NOVELTY - Proton-conducting, flexible electrolyte membrane for a fuel cell, which is impermeable for the reaction components of the fuel cell reaction, comprises a permeable composite of a flexible, porous glass substrate and a porous ceramic material, which is infiltrated with proton-conducting material suitable for selective conduction of protons through the membrane.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (1) production of the electrolyte membrane;
- (2) flexible membrane electrode unit for a fuel cell with electrically conducting anode and cathode layers on opposite sides of the membrane;
- (3) production of this unit;
- (4) compositions comprising a condensable component, which, by condensation, imparts proton conductivity to an anode or cathode layer of such a unit, a catalyst (precursor) for the anode or cathode reaction in a fuel cell and optionally a catalyst support, pore former and/or additives to improve the foaming property, viscosity and adhesion;
- (5) fuel cells with the electrolyte membrane;
- (6) fuel cells with the membrane electrode unit; and
- (7) mobile or stationary systems with membrane electrode unit, fuel cell or fuel cell stack containing electrolyte membrane or membrane electrode unit.

USE - The electrolyte membrane is used in a fuel cells, especially a direct methanol fuel cell or reformat fuel cell, and for producing a membrane electrode unit, fuel cell or fuel cell stack; and the membrane electrode unit is used in a fuel cell of these types (all claimed). The mobile or stationary system preferably is a vehicle or domestic energy system (claimed).

ADVANTAGE - Existing electrolyte membranes either cannot be used at temperatures above 100 deg. C, as they are too permeable for methanol and allow crossover to the cathode side, or are subject to short circuits under practical conditions. The present flexible membranes have high proton conductivity and much lower water vapor permeability than polymer membranes and give membrane electrode units with low total resistance. Their mechanical properties, e.g. tensile strength and flexibility, make them suitable for use under extreme conditions, as encountered in vehicles. They tolerate operating temperatures of over 80 deg. C, avoid short circuit and cross-over problems and can be produced easily.

Dwg.0/0

TECHNOLOGY FOCUS:

DE 10115928 A1 UPTX: 20030113

TECHNOLOGY FOCUS - CERAMICS AND GLASS - Preferred Materials: The glass is an aluminosilicate glass containing less than 60 wt.% SiO<sub>2</sub> and less than 10 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It preferably comprises (wt.%):

- (1) SiO<sub>2</sub> (64-66);
- (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24-25);
- (3) MgO (9-12); and
- (4) CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (less than 0.2).

Alternatively, the substrate contains glass fibers or filaments with an acid-resistant coating of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> or TiO<sub>2</sub> and the glass preferably comprises (wt.%):

- (1) SiO<sub>2</sub> (52-56);
- (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12-16);
- (3) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5-10);
- (4) CaO (16-25);
- (5) MgO (0-5);
- (6) Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O (less than 2);

THIS PAGE BLANK (USPTO)

STN Karlsruhe

(7)  $\text{TiO}_2$  (1.5); and

(8)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (less than 1).

The substrate consists of woven or nonwoven fabric of fibers and/or filaments with a diameter of 1-150 (1-20)  $\mu\text{m}$  and/or threads with a diameter of 5-150 (20-70)  $\mu\text{m}$  and has a mesh size of 5-500 (10-200)  $\mu\text{m}$ . The porous ceramic material has a porosity of 10-60 (20-45)% and average pore diameter of not less than 20 (not less than 250) nm.

TECHNOLOGY FOCUS - ELECTRICAL POWER AND ENERGY - Preferred Electrolyte Membrane: The membrane is stable at not less than 80 (not less than 140)  $^\circ\text{C}$  and the membrane electrode unit can be operated at these temperatures. The composite is 10-150 (10-50)  $\mu\text{m}$  thick and can tolerate flexure through a radius of at least 100 (at least 5) mm. The conductivity of the membrane is less than 2 (preferably less than 23) mS/cm at room temperature and 35% relative humidity.

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials: The proton-conducting material comprises:

(1) an immobilized hydroxysilylalkyl-sulfur or -phosphorus acid (I) or salt and optionally an oxide (II) of aluminum (Al), silicon (Si), titanium (Ti), zirconium (Zr) and/or phosphorus (P);

(2) an ionic liquid (III), optionally containing a Bronsted acid (IV) (e.g. sulfuric, phosphoric, perchloric, nitric, hydrochloric, sulfurous, phosphorous acid or ester or mono- or polymeric organic acid); and

(3) (IV) and (II).

(I) or its salt is immobilized with a hydrolyzed P compound, (oxy)nitrate, (oxy)chloride, carbonate, alcoholate, acetate, acetylacetonate of a metal or metalloid, e.g. diethyl phosphite, titanium propylate, tetraethyl orthosilicate or zirconium nitrate.

The proton-conducting component of the anode, cathode and/or composite comprises:

(1) (I) or salt and optionally (II); and/or

(2) (IV) and (II); and

(3) optionally inorganic oxides, phosphates, phosphides, phosphonates, sulfates, sulfonates, vanadates, antimonates, stannates, plumbates, chromates, tungstates, molybdates, manganates, titanates, silicates, aluminosilicates and aluminates of Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Ti, Zr, Y, P, V, W, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and/or Ce.

In the composite, it may be an ionic liquid, which can contain (IV).

Preferred catalysts are platinum metals and their alloys (Pt, Pd, Ru), optionally with a transition metal (Ni, Co) complex of a (substituted) phthalocyanine as cocatalyst.

Preferred additives include ammonium (bi)carbonate as pore former and carbon black, graphite, carbon, (activated) charcoal and metal oxides as carrier.

Production: (Claimed). The membrane is obtained by infiltrating the permeable composite with (a) (III); (b1) a mixture containing an immobilizable (I) or salt; or (b2) a mixture containing (IV) and/or (I) or its salt and also a sol forming a precursor for (II); and (c) consolidation of the infiltrated material and optionally infiltration with (III) if (b1, b2) is used.

The membrane electrode unit is produced by applying anode and cathode coating compositions (containing condensable component imparting proton conductivity, catalyst (precursor), optionally carrier, optionally pore former) to opposite sides of an electrolyte membrane agents to give firmly bonded, porous, proton-conducting anode and cathode layers.

Preferred Production: The sol is obtained by hydrolysis of a hydrolyzable compound, preferably alcoholate, acetate, acetylacetonate, (oxy)nitrate, (oxy)chloride, carbonate of Al, Si, Ti, Zr and/or P or esters, preferably (m)ethyl and/or propyl phosphate or phosphite, preferably in a mixture of water and alcohol, then peptization to a sol.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# STN Karlsruhe

The mixture may contain other proton-conducting substances, preferably Ti and Zr phosphates and phosphonates, iso- and heteropoly-acids, tungstophosphoric or silicotungstic acid, nanocrystalline and/or crystalline metal oxides, preferably Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub> powder. Infiltration is carried out by printing, pressing onto or into the substrate, rolling, spreading, brushing, dipping, spraying or pouring the mixture of the substrate. Infiltration may be repeated, optionally with intermediate drying, preferably at 50-200degreesC, and/or carried out continuously, preferably with warm composite. Consolidation involves heating to 50-800 (150-200)degreesC, preferably with warm or hot air or infrared or microwave radiation.

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Components: Acids (I) are organosilicon compounds of formula, ((RO)y(R<sub>2</sub>)z)aSi(R<sub>1</sub>-SO<sub>3</sub>-)a)xM<sub>x</sub>+ (IA) or ((RO)y(R<sub>2</sub>)z)Si(R<sub>1</sub>-Ob-P(OcR<sub>3</sub>)O<sub>2</sub>-)a)xM<sub>x</sub>+(IB):

R<sub>1</sub> = linear or branched 1-12 C alkyl, 5-8 C cycloalkyl, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Phe-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- or -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Cyc-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-;

Phe = phenylene;

Cyc = cyclohexylene;

n, m = 0-6;

M = H, NH<sub>4</sub> or a metal;

x = 1-4;

y = 1-3;

z = 0-2;

a = 1-3;

(y+z) = 4-a;

b, c = 0, 1;

R, R<sub>2</sub> = (m)ethyl, propyl, butyl or H; and

R<sub>3</sub> = M, (m)ethyl, propyl or butyl.

Trihydroxysilylpropylsulfonic, trihydroxysilylpropylmethylphosphonic and dihydroxysilylpropyldisulfonic acid are especially suitable. The impregnated material may also contain an ionic liquid with a cation selected from imidazolium, pyridinium, ammonium and phosphonium ions (optionally with alkyl, olefin or aryl substituent(s)) and nitrate, (H) sulfate, chloroaluminate, tetrafluoroborate, alkylborate (triethylhexylborate) or halophosphate (hexafluorophosphate) anion.

FILE SEGMENT: CPI EPI

FIELD AVAILABILITY: AB; DCN

MANUAL CODES: CPI: A12-E06; E05-E; E05-G; E05-L01; E05-M; E31-K07;  
E31-P02D; E31-P03; E31-P06C; E31-P06D; E31-Q08;  
E34-C02; E35-K02; E35-L; L03-E04B; N02-E01; N02-F02  
EPI: X16-C01C; X16-E06A

=>

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 15 928 A 1**

51 Int. Cl.7:  
**H 01 M 8/02**  
C 03 C 3/085  
C 03 C 3/091  
H 01 M 4/88

21 Aktenzeichen: 101 15 928.5  
22 Anmeldetag: 30. 3. 2001  
43 Offenlegungstag: 10. 10. 2002

DE 101 15 928 A 1

71 Anmelder:  
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und  
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

72 Erfinder:  
Hennige, Volker, Dr. Chem., 46282 Dorsten, DE;  
Hying, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 46414 Rhede, DE;  
Hörpel, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 48301 Nottuln, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Elektrolytmembran, diese umfassende Membranelektrodeneinheiten, Verfahren zur Herstellung und spezielle Verwendungen
- 57 Für die Reaktionskomponenten der Brennstoffzellenreaktion undurchlässige, protonenleitfähige, flexible Elektrolytmembran für eine Brennstoffzelle, umfassend einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial, wobei der Verbundwerkstoff mit einem protonenleitfähigen Material durchsetzt ist, das geeignet ist, selektiv Protonen durch die Membran zu leiten.

DE 101 15 928 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft spezielle protonenleitfähige, flexible Elektrolytmembranen für eine Brennstoffzelle, Verfahren zur Herstellung dieser Elektrolytmembranen sowie eine flexible Membranelektrodeneneinheit für eine Brennstoffzelle, die eine erfindungsgemäße Elektrolytmembran umfasst. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner spezielle Zwischenprodukte bei der Herstellung der Membranelektrodeneneinheit und spezielle Verwendungen der Elektrolytmembran und Membranelektrodeneneinheit.

[0002] Brennstoffzellen enthalten Elektrolytmembranen, die einerseits den Protonenaustausch zwischen den Halbzellenreaktionen gewährleisten und andererseits verhindern, dass es zu einem Kurzschluss zwischen den Halbzellenreaktionen kommt.

[0003] Herkömmlicherweise werden in Brennstoffzellen sogenannte Membranelektrodeneneinheiten (MEAs) eingesetzt, die aus einer ionenleitenden Elektrolytmembran und den darauf aufgetragenen gegebenenfalls katalytisch wirksamen Elektroden (Anode und Kathode) bestehen.

[0004] Aus dem Stand der Technik sind als protonenaustauschende Membranen (PEMs) für Brennstoffzellen Elektrolytmembranen aus organischen Polymeren bekannt, die mit sauren Gruppen modifiziert sind, wie beispielsweise Nafion® (DuPont, EP 0 956 604) sulfonierte Polyetherketone (Höchst, EP 0 574 791); sulfonierte Kohlenwasserstoffe (Dais, EP 1 049 724) oder die phosphorsäurehaltigen Polybenzimidazolmembranen (Celanese, WO 99/04445).

[0005] Organische Polymere haben jedoch den Nachteil, dass die Leitfähigkeit vom Wassergehalt der Membranen abhängt. Deshalb müssen diese Membranen vor dem Einsatz in der Brennstoffzelle in Wasser gequellt werden und obwohl an der Kathode ständig Wasser gebildet wird, muss während des Betriebs der Membran von Aussen zusätzlich Wasser zugesetzt werden, um ein Austrocknen bzw. eine Abnahme der Protonenleitfähigkeit, zu verhindern. Typischerweise müssen organische Polymermembran in einer Brennstoffzelle sowohl anoden- als auch kathodenseitig in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre betrieben werden.

[0006] Bei erhöhter Betriebstemperatur können Elektrolytmembranen aus organischen Polymeren nicht verwendet werden, weil bei Temperaturen von mehr als etwa 100°C der Wassergehalt in der Membran bei Atmosphärendruck nicht mehr gewährleistet werden kann. Der Einsatz von solchen Membranen in einer Reformat- oder Direktmethanol-Brennstoffzelle ist daher in der Regel nicht möglich. Dazu kommt, dass die Polymermembranen beim Einsatz in einer Direktmethanol-Brennstoffzelle eine zu große Permeabilität für Methanol zeigen. Durch das sogenannte cross-over von Methanol auf die Kathodenseite lassen sich nur geringe Leistungsdichten in der Direktmethanol-Brennstoffzelle realisieren.

[0007] Daher sind herkömmliche organische Polymermembranen zur Anwendung in einer Reformat- oder Direktmethanol-Brennstoffzelle trotz der hohen Protonenleitfähigkeit in der Praxis nicht brauchbar.

[0008] Anorganische Protonenleiter sind z. B. aus "Proton Conductors", P. Colomban, Cambridge University Press, 1992 bekannt. Für die Zwecke einer Brennstoffzelle zeigen aus der EP 0 838 258 bekannte protonenleitfähige Zirkoniumphosphate aber zu geringe Leitfähigkeiten. Andererseits wird bei Defektperowskiten eine brauchbare Protonenleitfähigkeit erst bei Temperaturen erreicht, die über den in der Praxis vorkommenden Betriebstemperaturen einer Brennstoffzelle liegen. Bekannte protonenleitende MHSO<sub>4</sub>-Salze sind leicht in Wasser löslich und kommen daher für Brennstoffzellenanwendungen bei denen bei der Brennstoffzellenreaktion Wasser gebildet wird, nur mit Einschränkungen in Frage (WO 00/45447).

[0009] Bekannte anorganische protonenleitende Materialien lassen sich zudem nicht in Form von dünnen Membranfolien herstellen, die zur Bereitstellung eines geringen Gesamtwidestandes der Zelle erforderlich sind. Geringe Flächenwidestände und hohe Leistungsdichten einer Brennstoffzelle für technische Anwendungen im Automobilbau sind mit den bekannten Materialien daher nicht möglich.

[0010] Die WO 99/62620 schlägt einen ionenleitenden, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff sowie dessen Verwendung als Elektrolytmembran einer MEA in einer Brennstoffzelle vor. Die Elektrolytmembran aus dem Stand der Technik besteht aus einem Metallnetz, das mit einem porösen keramischen Material beschichtet ist auf das ein protonenleitendes Material aufgebracht wurde. Diese Elektrolytmembran hat eine im Hinblick auf eine organische Nafionmembran überlegene Protonenleitfähigkeit bei Temperaturen von mehr als 80°C. Der Stand der Technik enthält aber keine Ausführungsform einer Brennstoffzelle, bei der eine solche Elektrolytmembran verwendet wurde.

[0011] Es wurde nun gefunden, dass die aus der WO 99/62620 bekannte Elektrolytmembran gravierende Nachteile aufweist im Hinblick auf die Brauchbarkeit einer diese Elektrolytmembran enthaltenden MEA in der Praxis und im Hinblick auf das Herstellungsverfahren, das zur Bereitstellung von solchen MEAs erforderlich ist. Durch diese Nachteile ist die aus der WO 99/62620 bekannte MEA für den Einsatz in einer Brennstoffzelle in der Praxis ungeeignet. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die bekannten Elektrolytmembranen zwar bei erhöhten Temperaturen eine gute Protonenleitfähigkeit aufweisen, dass andererseits aber unter praktischen Anwendungsbedingungen in einer Brennstoffzelle Kurzschlüsse auftreten, die die Elektrolytmembranen unbrauchbar machen.

[0012] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine protonenleitfähige, flexible Elektrolytmembran für eine Brennstoffzelle bereitzustellen, die für einen Einsatz in der Praxis geeignet ist und insbesondere

- (i) eine hohe Protonenleitfähigkeit bei deutlich reduzierter Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu Polymermembranen aufweist,
- (ii) einen geringen Gesamtwidestand einer Membranelektrodeneneinheit ermöglicht,
- (iii) mechanische Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Flexibilität, aufweist, die für einen Einsatz unter extremen Bedingungen, wie sie beim Betrieb eines Fahrzeugs auftreten, geeignet sind,
- (iv) erhöhte Betriebstemperaturen von mehr als 80°C toleriert,
- (v) Kurzschlüsse und cross-over-Probleme vermeidet, und
- (vi) einfach hergestellt werden kann.

[0013] Diese Aufgabe wird mit einer für die Reaktionskomponenten der Brennstoffzellenreaktion undurchlässigen,

protonenleitfähigen, flexiblen Elektrolytmembran für eine Brennstoffzelle gemäß Anspruch 1 gelöst. Die vorliegende Erfindung stellt eine Elektrolytmembran bereit, die eine Kombination aus einem speziellen Verbundwerkstoff und einem protonenleitfähigen Material umfasst.

[0014] Es wurde gefunden, dass die praktische Unbrauchbarkeit einer aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolytmembran damit zusammenhängt, dass die Keramikbeschichtung des Metallnetzes an den Überwurfstellen der Metallfäden leicht einreißt und dadurch die leitfähige Oberfläche des Metallträgers freigelegt wird. Es genügt schon ein einziger sehr kleiner Riß in der Keramikbeschichtung, um die gesamte Membran unbrauchbar zu machen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich die aus dem Stand der Technik bekannte Elektrolytmembran in einer Größe herzustellen, die für den Einsatz in einer Brennstoffzelle erforderlich ist, ohne dass es unter Betriebsbedingungen zu einer starken Beanspruchung der Keramikbeschichtung kommt, die die Membran in kurzer Zeit zerstört.

[0015] Die vorliegende Erfindung schlägt daher eine für die Reaktionskomponenten der Brennstoffzellenreaktion undurchlässige, protonenleitfähige, flexible Elektrolytmembran für eine Brennstoffzelle vor, umfassend einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial, wobei der Verbundwerkstoff mit einem protonenleitfähigen Material durchsetzt ist, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten.

[0016] Es wurde gefunden, dass überraschenderweise eine in der Praxis brauchbare und insbesondere gegenüber Kurzschlüssen und cross-over-Problemen unempfindliche Elektrolytmembran bereitgestellt werden kann, wenn als Material für den Membranträger ein Glas gewählt wird.

[0017] Die Elektrolytmembran der vorliegenden Erfindung hat den Vorteil, dass sie nicht in Wasser gequellt werden muss, um eine brauchbare Leitfähigkeit bereitzustellen. Es ist daher wesentlich einfacher die Elektroden und die Elektrolytmembran zu einer Membranelektrodeneinheit zu kombinieren. Insbesondere ist es nicht erforderlich eine gequellte Membran mit einer Elektrodenschicht zu versehen, wie dies im Fall einer Nafionmembran notwendig ist, um zu verhindern, dass die Elektrodenschicht beim Quellen einreißt. Auch ist durch die Wahl des speziellen Trägers eine feste Haftung des porösen Keramikmaterials an den Träger möglich. Dadurch kann eine stabile MEA hergestellt werden, die auch hohen mechanischen Belastungen standhalten kann. Durch die gute Stabilität und Leitfähigkeit kann die erfindungsgemäße Elektrolytmembranen in einer Reformater- oder Direktmethanol-Brennstoffzelle eingesetzt werden, die lange Standzeiten sowie hohe Leistungsdichten auch bei geringen Wasserpartialdrücken und hohen Temperaturen bereitstellen. Ferner ist es möglich den Wasserhaushalt der neuen Membranelektrodeneinheiten durch die Anpassung der Hydrophobie/Hydrophilie von Membran und Elektroden zu steuern. Durch gezielte Schaffung von Nanoporen in der Membran lässt sich zusätzlich der Effekt der Kapillarkondensation ausnutzen. Eine Flutung der Elektroden durch Produktwasser bzw. eine Austrocknung der Membran bei höherer Betriebstemperatur bzw. Stromdichte kann so vermieden werden.

[0018] Das Glas des Trägers ist vorzugsweise ein Alumosilikatglas, ein Silikatglas oder ein Borsilikatglas, die jeweils noch weitere Elemente enthalten können. Als weiteres Element ist Magnesium besonders bevorzugt. Der Gehalt an Alkalimetallen sollte möglichst niedrig sein, um die Stabilität des Glases unter den Betriebsbedingungen nicht zu gefährden.

[0019] Ein Alumosilikatglas ist besonders bevorzugt. Vorzugsweise enthält das Glas mindestens 50 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und gegebenenfalls mindestens 5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und gegebenenfalls mindestens 10 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Für den Fall, dass das Glas weniger als 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  enthält, ist es wahrscheinlich, dass die chemische Widerstandsfähigkeit des Glases zu gering ist und der Träger unter den Betriebsbedingungen zerstört wird. Für den Fall, dass weniger als 10 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in dem Glas vorliegen, kann es sein, dass der Erweichungspunkt des Glases zu niedrig ist und daher die technische Herstellung der Komposit-Membranen sehr schwierig wird.

[0020] Weitere Elemente, die in einem Alumosilikatglas, Silikatglas oder Borsilikatglas vorliegen können, sind Alkalimetalle, wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, oder Cäsium, Erdalkalimetalle, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, sowie Blei, Zink, Titan, Arsen, Antimon, Zirkonium, Eisen, Lanthan, Cer, Cadmium, oder Halogene, wie Fluor oder Chlor.

[0021] Eine bevorzugte Glaszusammensetzung für einen Träger ist wie folgt:

64–66 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ,  
24–25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
9–12 Gew.-%  $\text{MgO}$ ,  
< 0,2 Gew.-%  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

[0022] Der Träger muss sowohl im Laufe der Herstellung der Elektrolytmembran als auch unter den Betriebsbedingungen in einer Brennstoffzelle stabil sein. Daher ist das Glas für den Träger vorzugsweise stabil gegenüber Protonen, die durch die Membran geleitet werden, das protonenleitende Material mit dem der Verbundwerkstoff durchsetzt ist und das Keramikmaterial mit dem der Träger kontaktiert wird. Ferner ist das Glas vorzugsweise auch stabil gegenüber dem Reaktionsmedium mit dem der Träger in Kontakt kommen kann, wenn die Keramikbeschichtung des Trägers Risse aufweist. Besonders bevorzugt ist es daher, wenn das Glas keine durch Säure auslaugbaren Kationen enthält. Andererseits können auslaugbare Kationen im Glas vorliegen, wenn die Stabilität des Trägers nicht leidet, wenn Kationen durch Protonen ersetzt werden, so zum Beispiel, wenn das Glas geeignet ist eine Gelschicht auf der Oberfläche zu bilden, die den Glasträger vor einem weiteren Angriff der Säure schützt.

[0023] Es ist auch möglich, dass ein Glas, Quarz oder Quarzglas verwendet wird, das eine Stabilität unter Betriebsbedingungen aufweist, die für den praktischen Einsatz nicht ausreichend ist. In diesem Fall kann die Oberfläche des Trägers beschichtet werden mit einem Material, das dem Träger die notwendige Stabilität verleiht. Eine säureresistente Beschichtung aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  kann beispielsweise nach einem Sol-Gel-Verfahren bereitgestellt werden. Als Material steht dann auch ein Glasgewebe (Erweichungspunkt: > 800°C) mit folgender chemischer Zusammensetzung zur Verfügung:

52–56 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ,  
12–16 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
5–10 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

16–25 Gew.-% CaO,  
 0–5 Gew.-% MgO  
 < 2 Gew.-% Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O  
 < 1,5 Gew.-% TiO<sub>2</sub>  
 < 1 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 5 [0024] Das Glas aus dem der Träger hergestellt wird hat vorzugsweise einen Erweichungspunkt von > 800°C, besonders bevorzugt > 1000°C.
- [0025] Der Gewichtsverlust in 10% HCl beträgt nach 24 h vorzugsweise < 4 Gew.-% und nach 168 h < 5,5 Gew.-%.
- 10 [0026] Der flexible, durchbrochene, ein Glas umfassende Träger kann ferner ein Material umfassen, das ausgewählt ist aus Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen nichtleitenden Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen, Verbundwerkstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, vorausgesetzt, dass diese Materialien die Brauchbarkeit der erfindungsgemäßen Elektrolytmembran unter den Betriebsbedingungen in einer Brennstoffzelle nicht beeinträchtigen. Als flexibler, durchbrochener, ein Glas umfassender Träger, kann auch ein Träger verwendet werden, der durch Behandlung mit Laserstrahlen oder Ionenstrahlen stoffdurchlässig gemacht wurde. Der Träger des Verbundwerkstoffs umfasst vorzugsweise ein Gewebe oder Vlies. Der Träger umfasst vorzugsweise Fasern und/oder Filamente
- 15 mit einem Durchmesser von 1 bis 150 µm, vorzugsweise 1 bis 20 µm, und/oder Fäden mit einem Durchmesser von 5 bis 150 µm, vorzugsweise 20 bis 70 µm.
- [0027] Für den Fall, dass der Träger ein Gewebe ist, dann handelt es sich dabei vorzugsweise um ein Gewebe aus 11-  
 20 Tex-Garnen mit 5–50 Kett- bzw. Schussfäden und insbesondere 20–28 Kett- und 28–36 Schussfäden. Ganz besonders bevorzugt werden 5,5-  
 Tex Garne mit 10–50 Kett- bzw. Schussfäden und bevorzugt 20–28 Kett- und 28–36 Schussfäden.
- [0028] Das poröse Keramikmaterial weist vorzugsweise Poren mit einem mittleren Durchmesser von mindestens 20 nm, vorzugsweise von mindestens 100 nm, ganz besonders bevorzugt mehr als 500 nm, auf. Das Keramikmaterial des Verbundwerkstoffs hat vorzugsweise eine Porosität von 10% bis 60%, vorzugsweise von 20% bis 45%.
- 25 [0029] Das protonenleitfähige Material einer erfindungsgemäßen Elektrolytmembran umfasst vorzugsweise eine Brönstedsäure, eine immobilisierte Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon, und/oder eine ionische Flüssigkeit. Diese Komponenten verleihen der Elektrolytmembran Protonenleitfähigkeit. Gegebenenfalls kann das protonenleitfähige Material ein Oxid von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor enthalten. Ein solches Oxid ist bei Verwendung einer Brönstedsäure wesentlich. Für den Fall, dass eine immobilisierte Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon, und/oder eine ionische Flüssigkeit verwendet werden, kann auf das zusätzliche Oxid verzichtet werden.
- 30 [0030] Die Brönstedsäure kann Schwefelsäure, Phosphorsäure, Perchlorsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, phosphorige Säure sowie Ester davon und/oder eine monomere oder polymere organische Säure sein.
- [0031] Die erfindungsgemäße Elektrolytmembran ist vorzugsweise bei mindestens 80°C, vorzugsweise bei mindestens 120°C, und ganz besonders bevorzugt bei mindestens 140°C, stabil.
- 35 [0032] Der Verbundwerkstoff der Elektrolytmembran hat vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 10 bis 150 µm, vorzugsweise 10 bis 80 µm, ganz besonders bevorzugt 10 bis 50 µm.
- [0033] Die erfindungsgemäße Elektrolytmembran toleriert vorzugsweise einen Biegeradius von mindestens 100 mm, insbesondere von mindestens 20 mm und ganz besonders bevorzugt von mindestens 5 mm.
- 40 [0034] Die erfindungsgemäße Elektrolytmembran weist bei Raumtemperatur und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 35% vorzugsweise eine Leitfähigkeit von mindestens 2 mS/cm, vorzugsweise mindestens 20 mS/cm, ganz besonders bevorzugt 23 mS/cm auf.
- [0035] Im folgenden wird die Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrolytmembranen beschrieben.
- [0036] Eine Elektrolytmembran der vorliegenden Erfindung ist erhältlich durch

- 45 (a) Infiltration eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffs aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial mit einer ionischen Flüssigkeit, um ein den Verbundwerkstoff durchsetzendes Material zu schaffen, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten, oder
- (b) Infiltration eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffs aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial mit
- 50 (b1) einer Mischung, enthaltend eine immobilisierbare Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder einem Salz davon; oder
- (b2) einer Mischung, enthaltend eine Brönstedsäure und/oder eine immobilisierbare Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon sowie ein Sol, das eine Vorstufe für Oxide von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor umfasst und Verfestigung der den Verbundwerkstoff infiltrierenden Mischung,
- 55

und gegebenenfalls Infiltration des nach Stufe (b) erhaltenen Verbundwerkstoffs mit einer ionischen Flüssigkeit, um ein den Verbundwerkstoff durchsetzendes Material zu schaffen, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten.

- 60 [0037] Die Elektrolytmembranen der vorliegenden Erfindung können einen speziellen Verbundwerkstoff, der in allgemeiner Form und für eine andere Anwendung aus der PCT/EP 981 05 939 bekannt ist, enthalten. Dieser Verbundstoff kann mit einem protonenleitenden Material oder einer Vorstufe davon, infiltriert werden, worauf die Membran getrocknet, verfestigt und gegebenenfalls in geeigneter Weise modifiziert wird, so dass eine stoffundurchlässige, ionen/protonenleitende and flexible Membran erhalten wird. Zur Herstellung des Verbundwerkstoffs wird zunächst der ein Glas enthaltende Träger gemäß PCT/EP98/05939 in eine mechanisch and thermisch stabile, stoffdurchlässige keramische Grundmembran überführt, die weder elektrisch noch ionenleitend ist. Anschließend wird diese poröse, elektrisch isolierende Grundmembran mit dem protonenleitenden Material durchsetzt.
- 65 [0038] Bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes wird ein flexibler, durchbrochener, ein Glas umfassender Träger,

mit einer Suspension kontaktiert bzw. infiltriert, die eine Vorstufe für das poröse Keramikmaterial enthält. Als Vorstufe für das poröse Keramikmaterial kommt mindestens eine anorganische Komponente aus einer Verbindung eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe in Frage, die als Suspension auf den Träger aufgebracht werden und vorzugsweise durch Erwärmen verfestigt werden kann. Das Kontaktieren bzw. Infiltrieren kann durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufkneten, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen erfolgen.

[0039] Die Suspension mit der der Träger kontaktiert wird, enthält vorzugsweise eine anorganische Komponente und ein Metalloxyd, ein Halbmetalloxyd oder ein Mischmetalloxyd oder eine Mischung dieser Sole. Eine solche bevorzugte Suspension kann durch Suspendieren einer anorganischen Komponente in einem dieser Sole hergestellt werden.

[0040] Es können handelsübliche Sole, wie Titannitratsol, Zirkonnitratsol oder Silikasol eingesetzt werden. Die Sole sind aber auch erhältlich durch Hydrolyse einer Metallverbindung, Halbmetallverbindung oder Mischmetallverbindung in einem Medium, wie Wasser, Alkohol oder einer Säure. Als zu hydrolisierende Verbindung wird vorzugsweise ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat, eine Metallalkoholatverbindung oder eine Halbmetallalkoholatverbindung, besonders bevorzugt zumindest eine Metallalkoholatverbindung, ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Elemente Ti, Zr, Al, Si, Sn, Ce und Y oder der Lanthanoiden und Actinoiden, wie z. B. Titanalkoholate, wie z. B. Titanisopropylat, Siliziumalkoholate, Zirkoniumalkoholate, oder ein Metallnitrat, wie z. B. Zirkoniumnitrat, hydrolisiert. Es kann vorteilhaft sein, die Hydrolyse mit mindestens dem halben Molverhältnis an Wasser, bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe der hydrolysierbaren Verbindung, durchzuführen. Die hydrolisierte Verbindung kann mit einer Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60%igen Säure, bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren peptisiert werden.

[0041] Eine anorganische Komponente mit einer Korngröße von 1 bis 10 000 nm kann in dem Sol suspendiert werden. Vorzugsweise wird eine anorganische Komponente, die eine Verbindung, ausgewählt aus Metallverbindungen, Halbmetallverbindungen, Mischmetallverbindungen und Metallmischverbindungen mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweist, suspendiert. Besonders bevorzugt wird zumindest eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung aus den Oxiden der Nebengruppenelemente oder den Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe, vorzugsweise Oxide, ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, Ce, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi, wie z. B.  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , aufweist, suspendiert. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z. B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20% nicht hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z. B. Vanadinoxid, Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Methylsiliziumsesquioxid-Gläser, aufweisen.

[0042] Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente das 0,1- bis 500fache der eingesetzten hydrolisierten Verbindung.

[0043] Durch geeignete Wahl der Korngröße der suspendierten Verbindungen in Abhängigkeit von der Größe der Poren, Löcher oder Zwischenräume des Trägers, aber auch durch geeignete Wahl der Schichtdicke des Verbundwerkstoffes sowie des anteiligen Verhältnisses von Sol : Lösungsmittel : Metalloxyd lassen sich Risse im Verbundwerkstoff vermeiden.

[0044] Bei Verwendung eines Maschengewebes mit einer Maschenweite von z. B. 100  $\mu m$  können zur Erhöhung der Rissfreiheit vorzugsweise Suspensionen verwendet werden, die eine suspendierte Verbindung mit einer Korngröße von mindestens 0,7  $\mu m$  aufweist. Im allgemeinen sollte das Verhältnis Korngröße zu Maschen- bzw. Porengröße von 1 : 1000 bis 50 : 1000 betragen. Der Verbundwerkstoff kann vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 1000  $\mu m$ , besonders bevorzugt von 10 bis 70  $\mu m$  und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 30  $\mu m$  aufweisen. Die Suspension aus Sol und zu suspendierenden Verbindungen weist vorzugsweise ein Verhältnis von Sollen zu den zu suspendierenden Verbindungen von 0,1 : 100 bis 100 : 0,1, vorzugsweise von 0,1 : 10 bis 10 : 0,1 Gewichtsteilen auf.

[0045] Die Suspension kann nach Kontaktieren mit dem Träger durch Erwärmen des Verbundes aus Suspension und Träger auf 50 bis 1000°C verfestigt werden. In einer besonderen Ausführungsform wird der Verbund für 10 Sekunden bis 1 Stunde, vorzugsweise 10 Sekunden bis 10 Minuten, einer Temperatur von 50 bis 100°C ausgesetzt. In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird der Verbund für 5 Sekunden bis 10 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 5 Minuten, besonders bevorzugt für 5 Sekunden bis 1 Minute, einer Temperatur von 100 bis 800°C ausgesetzt. Das Erwärmen des Verbundes kann mit erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung oder elektrisch erzeugter Wärme, erfolgen. In einer weiteren Ausführungsform kann das Verfestigen der Suspension dadurch erreicht werden, dass die Suspension mit einem vorgewärmten Träger kontaktiert wird und somit sofort nach dem Kontaktieren verfestigt wird.

[0046] In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird der Träger von einer Rolle abgerollt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 1 m/s, auf eine Apparatur, die die Suspension mit dem Träger kontaktiert und anschließend zu einer weiteren Apparatur, die das Verfestigen der Suspension durch Erwärmen ermöglicht, und der so hergestellte Verbundwerkstoff wird auf einer zweiten Rolle aufgerollt. Auf diese Weise ist es möglich, den Verbundwerkstoff kontinuierlich herzustellen.

[0047] Durch mehrmaliges Infiltrieren eines Trägers mit einer Suspension bzw. einem Sol ist es möglich, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen mit einer bestimmten Porengröße auch solche Träger zu verwenden, deren Poren- bzw. Maschenweite zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes mit der geforderten Porengröße nicht geeignet ist. Dies kann z. B. der Fall sein, wenn ein Verbundwerkstoff mit einer Porengröße von 0,25  $\mu m$  unter Verwendung eines Trägers mit einer Maschenweite von über 300  $\mu m$  hergestellt werden soll. Zum Erhalt eines solchen Verbundwerkstoffes kann es vorteilhaft sein, auf den Träger zuerst zumindest eine Suspension zu bringen, die geeignet ist Träger mit einer Maschenweite von 300  $\mu m$  zu behandeln, und diese Suspension nach dem Aufbringen zu verfestigen. Der auf diese Weise erhaltene Verbundwerkstoff kann nun als Träger mit einer geringeren Maschen- bzw. Porengröße eingesetzt werden. Auf diesen Trä-

ger kann eine weitere Suspension aufgebracht werden, die eine Verbindung mit einer Korngröße von 0,5 µm aufweist.

[0048] Die Rissunempfindlichkeit bei Verbundwerkstoffen mit großen Maschen- bzw. Porenweiten kann auch dadurch verbessert werden, dass Suspensionen auf den Träger aufgebracht werden, die zumindest zwei suspendierte Verbindungen aufweisen. Vorzugsweise werden zu suspendierende Verbindungen verwendet, die ein Korngrößenverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 20, besonders bevorzugt von 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 aufweisen. Der Gewichtsanteil von der Korngrößenfraktion mit der kleineren Korngröße sollte einen Anteil von höchstens 50%, vorzugsweise von 20% und ganz besonders bevorzugt von 10%, an dem Gesamtgewicht der eingesetzten Korngrößenfraktion nicht überschreiten.

[0049] Der Verbundwerkstoff wird mit einem protonenleitenden Material durchsetzt, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten und das der Elektrolytmembran Protonenleitfähigkeit verleiht. Das protonenleitende Material kann dabei nach der Herstellung des Verbundwerkstoffs oder aber auch während der Herstellung des Verbundwerkstoffs in das Keramikmaterial eingebracht werden.

[0050] Das protonenleitfähige Material kann eine Brönstedsäure, eine immobilisierte Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon, und/oder eine ionische Flüssigkeit, sowie gegebenenfalls ein Oxid von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor umfassen. Als geeignetes protonenleitendes Material zur Herstellung der Elektrolytmembran können insbesondere alle in der WO 99/62620 beschriebenen protonenleitenden Materialien verwendet werden.

[0051] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Elektrolytmembran kann ausgehend von dem stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff insbesondere folgende Schritte umfassen:

(a) Infiltration eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffs aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial mit einer ionischen Flüssigkeit, um ein den Verbundwerkstoff durchsetzendes Material zu schaffen, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten, oder

(b) Infiltration eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffs aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial mit

(b1) einer Mischung, enthaltend eine immobilisierbare Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder einem Salz davon; oder

(b2) einer Mischung, enthaltend eine Brönstedsäure und/oder eine immobilisierbare Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon sowie ein Sol, das eine Vorstufe für Oxide von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor umfasst und Verfestigung der den Verbundwerkstoff infiltrierenden Mischung, und gegebenenfalls Infiltration des nach Stufe (b) erhaltenen Verbundwerkstoffs mit einer ionischen Flüssigkeit,

um ein den Verbundwerkstoff durchsetzendes Material zu schaffen, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten.

[0052] Die Mischung, enthaltend ein Sol mit dem der Verbundwerkstoff infiltriert wird ist erhältlich durch Hydrolyse einer hydrolysierbaren Verbindung, vorzugsweise in einer Mischung aus Wasser und Alkohol, zu einem Hydrolysat, wobei die hydrolysierbare Verbindung ausgewählt ist aus hydrolysierbaren Alkoholaten, Acetaten, Acetylacetonaten, Nitraten, Oxynitraten, Chloriden, Oxychloriden, Carbonaten, von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor oder Estern, vorzugsweise Methylestern, Ethylestern und/oder Propylestern der Phosphorsäure oder der phosphorigen Säure, und Peptisierung des Hydrolysats zu der ein Sol enthaltenden Mischung.

[0053] Es kann vorteilhaft sein, wenn die hydrolysierbare Verbindung nicht hydrolysierbare Gruppen neben hydrolysierbaren Gruppen trägt. Vorzugsweise wird als eine solche zu hydrolysierende Verbindung eine Alkyltrialkoxo- oder Dialkyldialkoxo- oder Trialkylalkoxyverbindung der Elements Silizium verwendet.

[0054] Der Mischung kann eine in Wasser und/oder Alkohol lösliche Säure oder Base zugegeben werden. Vorzugsweise wird eine Säure oder Base der Elemente Na, Mg, K, Ca, V, Y, Ti, Cr, W, Mo, Zr, Mn, Al, Si, P oder S zugegeben.

[0055] Die Mischung kann auch nichtstöchiometrische Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetalloxide beziehungsweise Hydroxide umfassen, die durch Änderung der Oxidationsstufe des entsprechenden Elements erzeugt wurden. Die Änderung der Oxidationsstufe kann durch Reaktion mit organischen Verbindungen oder anorganische Verbindungen oder durch elektrochemische Reaktionen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Oxidationsstufe durch Reaktion mit einem Alkohol, Aldehyd, Zucker, Ether, Olefin, Peroxid oder Metallsalz. Verbindungen die auf diese Weise die Oxidationsstufe ändern sind z. B. Cr, Mn, V, Ti, Sn, Fe, Mo, W oder Pb.

[0056] Der Mischung können auch Substanzen zugesetzt werden, die zur Bildung von anorganischen ionenleitenden Strukturen führen. Solche Substanzen können z. B. Zeolith- und/oder  $\beta$ -Alumosilikatpartikel sein.

[0057] Der stoffdurchlässige Verbundwerkstoff kann auch durch die Behandlung mit einem Silan ionisch ausgestattet werden. Dazu wird eine 1- bis 20%ige Lösung dieses Silans in einer Wasser enthaltenden Lösung angesetzt und der Verbundwerkstoff wird eingetaucht. Als Lösungsmittel können aromatische und aliphatische Alkohole, aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe und andere gängige Lösungsmittel oder Gemische verwendet werden. Vorteilhaft ist der Einsatz von Ethanol, Octanol, Hexan, Cyclohexan und Octan. Nach Abtropfen der anhaftenden Flüssigkeit wird der getränkte Verbundwerkstoff bei ca. 150°C getrocknet und kann entweder direkt oder nach mehrmaliger nachfolgender Beschichtung und Trocknung bei 150°C als ionenleitender stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff genutzt werden. Hierzu eignen sich sowohl kationische als auch anionische Gruppen tragende Silane. Im Falle protonenleitender Materialien sind Sulfon- bzw. Phosphonsäuregruppen bevorzugt.

[0058] Es kann weiterhin vorteilhaft sein, wenn die Lösung oder Suspension zur Behandlung des Verbundwerkstoffs neben einem Trialkoxysilan auch saure oder basische Verbindungen und Wasser umfaßt. Vorzugsweise umfassen die sauren oder basischen Verbindungen zumindest eine dem Fachmann bekannte Brönstedt- oder Lewissäure oder -base.

[0059] Die Mischung mit der der Verbundwerkstoff infiltriert wird kann weitere protonenleitende Stoffe, vorzugsweise Titanphosphate, Titanphosphonate, Zirkoniumphosphate, Zirkoniumphosphonate, Iso- und Heteropolysäuren, nanokristalline und/oder kristalline Metalloxide, wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$ -,  $\text{TiO}_2$ - oder  $\text{SiO}_2$ -Pulver bevorzugt sind, enthalten. Iso-



und Heteropolysäuren sind beispielsweise Wolframphosphorsäure oder Siliziumwolframsäure.

[0060] Die Infiltration des Verbundwerkstoffs kann durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen der Mischung auf den stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff erfolgen. Die Infiltration mit der Mischung kann wiederholt durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann ein Trocknungsschritt, vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur in einem Bereich von 50 bis 200°C, zwischen der wiederholten Infiltration erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Infiltration des stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff kontinuierlich. Es kann vorteilhaft sein, dass der Verbundwerkstoff zur Infiltration vorgewärmt wird.

[0061] Die Verfestigung der Mischung in dem Verbundwerkstoff kann durch durch Erwärmen auf eine Temperatur von 50 bis 800°C, vorzugsweise 100 bis 600°C, ganz besonders bevorzugt 150 bis 200°C erfolgen, wobei die Erwärmung durch erwärmte Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder Mikrowellenstrahlung erfolgen kann.

[0062] Die Elektrolytmembran kann aber auch durch Verwendung eines Sols, enthaltend ein ionenleitendes Material oder ein Material, das nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, bei der Herstellung des Verbundwerkstoffs erhalten werden. Vorzugsweise werden dem Sol Materialien zugesetzt, die zur Bildung von anorganischen ionenleitenden Schichten auf den inneren und/oder äusseren Oberflächen der im Verbundwerkstoff enthaltenen Partikel führen.

[0063] Zur Herstellung der Elektrolytmembran kann eine saure und/oder basische Gruppen enthaltende Trialkoxysilanlösung oder -suspension eingesetzt wird. Vorzugsweise ist zumindest eine der sauren oder basischen Gruppen eine quartäre Ammonium-, Phosphonium-, Alkylsulfonsäure-, Carbonsäure- oder Phosphonsäuregruppe.

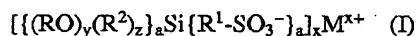
[0064] Im folgenden wird eine erfindungsgemäße Membranelektrodenheit beschrieben. Die flexible Membranelektrodenheit für eine Brennstoffzelle umfasst eine Anodenschicht und eine Kathodenschicht, die jeweils auf gegenüberliegenden Seiten einer für die Reaktionskomponenten der Brennstoffzellenreaktion undurchlässigen, protonenleitfähigen, flexiblen Elektrolytmembran für eine Brennstoffzelle vorgesehen sind, wobei die Elektrolytmembran einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial umfasst, wobei der Verbundwerkstoff mit einem protonenleitfähigen Material durchsetzt ist, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten, und wobei die Anodenschicht und die Kathodenschicht porös sind und jeweils einen Katalysator für die Anoden- und Kathodenreaktion, eine protonenleitfähige Komponente und gegebenenfalls einen Katalysatorträger umfassen.

[0065] Die protonenleitfähige Komponente der Anoden- und/oder Kathodenschicht und/oder das protonenleitfähige Material des Verbundwerkstoffs umfasst jeweils vorzugsweise

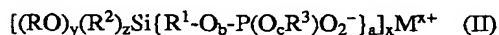
- (i) eine immobilisierte Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon, sowie gegebenenfalls ein Oxid von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium und/oder Phosphor, und/oder
- (ii) eine Brönstedsäure und ein Oxid von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor sowie gegebenenfalls
- (iii) anorganische Oxide, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Vanadate, Antimonate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate und Aluminate der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, Yttrium, Phosphor Vanadium, Wolfram, Molybdän, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink oder Cerium oder einer Kombination dieser Elemente,

und das protonenleitfähige Material des Verbundwerkstoffs umfasst gegebenenfalls eine ionische Flüssigkeit, die eine Brönstedsäure enthalten kann.

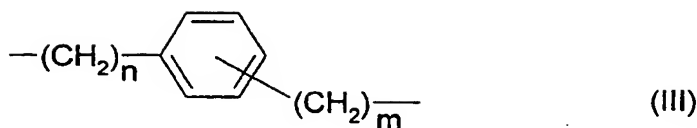
[0066] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors oder ein Salz davon eine siliziumorganische Verbindung der allgemeinen Formeln



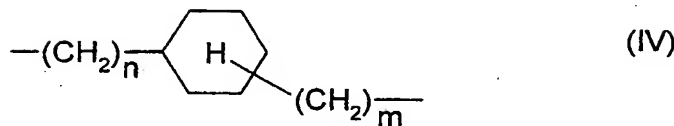
oder



wobei  $R^1$  für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Einheit der allgemeinen Formeln



oder



steht,

wobei n, m jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht,

M für H, NH<sub>4</sub> oder ein Metall steht,

x = 1 bis 4,

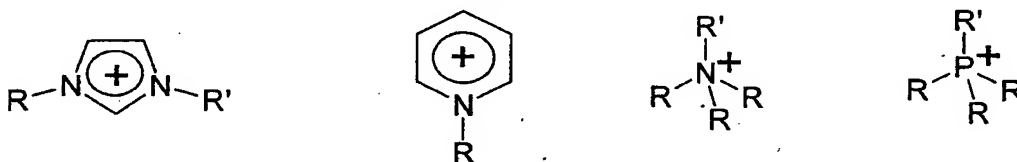
y = 1 bis 3, z = 0 bis 2 und a = 1 bis 3 bedeuten, mit der Maßgabe, dass y + z = 4 - a ist,

b, c = 0 oder 1,

R, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylreste oder H stehen undR<sup>3</sup> für M oder einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylrest steht.

[0067] Die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors ist vorzugsweise Trihydroxysilylpropylsulfonsäure, Trihydroxysilylpropylmethylphosphonsäure oder Dihydroxysilylpropylsulfondisäure. Vorzugsweise ist die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors oder ein Salz davon mit einer hydrolysierten Verbindung des Phosphors oder einem hydrolysierten Nitrat, Oxynitrat, Chlorid, Oxychlorid, Carbonat, Alkoholat, Acetat, Acetylacetonat eines Metalls oder Halbmetalls immobilisiert. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder des Phosphors oder ein Salz davon mit einer hydrolysierten Verbindung, erhalten aus Titanpropylat, Titanethylat, Tetraethylorthosilikat (TEOS) oder Tetramethylorthosilikat (TMOS), Zirkoniumnitrat, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumpropylat, Zirkoniumacetat, Zirkoniumacetylacetonat, Phosphorsäuremethylester, Diethylphosphit (DEP) oder Diethylethylphosphonat (DEEP) immobilisiert.

[0068] Vorteilhafterweise kann der mit einem protonenleitfähigen Material durchsetzte Verbundstoff zusätzlich eine ionische Flüssigkeit enthalten, die ein Kation umfasst, das ausgewählt ist, aus den Imidazoliumionen, Pyridiniumionen, Ammoniumionen oder Phosphoniumionen der folgenden Formeln:



wobei R und R' gleich oder verschieden sein können und für Alkyl-, Olefin- oder Arylgruppen stehen oder Wasserstoff bedeuten,

und wobei die ionische Flüssigkeit ein Anion umfasst, das ausgewählt ist aus folgenden Ionen: Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Chloroaluminationen, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Alkyl-Borat-Ionen, vorzugsweise Triethylhexylborat, Halogeno-Phosphat-Ionen, vorzugsweise PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

[0069] Die erfindungsgemäße Membranelektrodeneneinheit kann vorzugsweise in einer Brennstoffzelle bei einer Temperatur von mindestens 80°C, vorzugsweise bei mindestens 120°C, und ganz besonders bevorzugt bei mindestens 140°C betrieben werden kann. Die erfindungsgemäße Membranelektrodeneneinheit toleriert vorzugsweise einen Biegeradius von mindestens 100 mm, insbesondere von mindestens 20 mm, ganz besonders bevorzugt von mindestens 5 mm toleriert.

[0070] In einer speziellen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Membranelektrodeneneinheit weisen die protonenleitfähige Komponente der Anodenschicht und Kathodenschicht und das protonenleitfähige Material der Elektrolytmembran die gleiche Zusammensetzung auf. Andererseits ist es auch möglich, dass lediglich die Anodenschicht und die Kathodenschicht die gleiche Zusammensetzung aufweisen oder dass die Anodenschicht und die Kathodenschicht unterschiedliche Katalysatoren aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysatorträger in der Anodenschicht und in der Kathodenschicht elektrisch leitfähig.

[0071] Zur Herstellung der Membranelektrodeneneinheit wird eine Elektrolytmembran durch ein geeignetes Verfahren mit dem gegebenenfalls katalytisch aktiven Elektrodenmaterial beschichtet.

[0072] Die Elektrolytmembran kann auf verschiedenen Wegen mit der Elektrode versehen werden. Die Art und Weise sowie die Reihenfolge, wie das elektrisch leitfähige Material, Katalysator, Elektrolyt und ggf. weitere Additive auf die Membran aufgebracht werden steht im Belieben des Fachmanns. Es ist lediglich darauf zu achten, dass die Grenzfläche Gasraum/Katalysator(Elektrode)/Elektrolyt gebildet wird. In einem speziellen Fall wird auf das elektrisch leitfähige Material als Katalysatorträger verzichtet, in diesem Fall sorgt der elektrisch leitfähige Katalysator direkt für die Ableitung der Elektronen aus der Membranelektrodeneneinheit.



**[0073]** Zur Herstellung der Membranelektrodeneinheit werden in einer speziellen Ausführungsform auf der Elektrolytmembran die katalytisch aktiven (Gasdiffusions-)Elektroden aufgebaut. Hierzu wird eine Tinte aus einem Ruß-Katalysator-Pulver und mindestens einem protonenleitenden Material hergestellt. Die Tinte kann aber noch weitere Additive enthalten, die die Eigenschaften der Membranelektrodeneinheit verbessern. Der Ruß kann auch durch andere, elektrisch leitfähige Materialien (wie z. B. Metallpulver, Metalloxidpulver, Kohlenstoff, Kohle) ersetzt werden. In einer speziellen Ausführungsform wird als Katalysatorträger anstelle von Ruß ein Metall- oder Halbmatalloxidpulver (wie z. B. Aerosil) eingesetzt. Diese Tinte wird dann beispielsweise durch Siebdruck, Auftröpfeln, Aufsprühen, Aufwalzen oder durch Tauchen auf die Membran aufgebracht.

**[0074]** Die Tinte kann sämtliche ionenleitenden Materialien enthalten, die auch zur Infiltration des Verbundwerkstoffs verwendet werden. So kann die Tinte also eine Säure oder deren Salz enthalten, die oder das durch eine chemische Reaktion im Laufe eines Verfestigungsprozesses nach dem Aufbringen der Tinte auf die Membran immobilisiert wird. Diese Säure kann also z. B. einfache Brönstedtsäure, wie Schwefel- oder Phosphorsäure, oder aber eine Silylsulfon- oder Silylphosphonsäure sein. Als Materialien, die die Verfestigung der Säure unterstützen, können z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dienen, die auch über molekulare Vorstufen der Tinte zugesetzt werden.

**[0075]** Im Gegensatz zu dem protonenleitfähigen Material des Verbundwerkstoffs, der für die Reaktionskomponenten der Brennstoffzellenreaktion undurchlässig sein muss, müssen sowohl Kathode als auch Anode eine große Porosität aufweisen, damit die Reaktionsgase, wie Wasserstoff und Sauerstoff, ohne Stofftransporthemmung an die Grenzfläche von Katalysator und Elektrolyt herangeführt werden können. Diese Porosität lässt sich beispielsweise durch Verwendung von Metalloxidpartikeln mit einer geeigneten Partikelgröße sowie von organischen Porenbildnern in der Tinte oder durch einen geeigneten Lösungsmittel-anteil in der Tinte beeinflussen.

**[0076]** Als spezielle Tinte kann ein Mittel verwendet werden, das folgende Komponenten umfasst:

- (T1) eine kondensierbare Komponente, die nach der Kondensation einer Anodenschicht oder einer Kathodenschicht einer Membranelektrodeneinheit einer Brennstoffzelle Protonenleitfähigkeit verleiht,
- (T2) einen Katalysator, der die Anodenreaktion oder die Kathodenreaktion in einer Brennstoffzelle katalysiert, oder eine Vorläuferverbindung des Katalysators,
- (T3) gegebenenfalls einen Katalysatorträger
- (T4) gegebenenfalls einen Porenbildner, und
- (T5) gegebenenfalls Additive zur Verbesserung von Schaumverhalten, Viskosität und Haftung.

**[0077]** Die kondensierbare Komponente, die nach der Kondensation der Anodenschicht oder der Kathodenschicht Protonenleitfähigkeit verleiht, wird vorzugsweise ausgewählt aus

- (I) hydrolysierbaren Verbindung des Phosphors und/oder hydrolysierbaren Nitraten, Oxynitraten, Chloriden, Oxychloriden, Carbonaten, Alkoholaten, Acetaten, Acetylacetonaten eines Metalls oder Halbmetalls, vorzugsweise Aluminiumalkoholaten, Vanadiumalkoholaten, Titanpropylat, Titanethylat, Zirkoniumnitrat, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumpropylat, Zirkoniumacetat oder Zirkoniumacetylacetonat, und/oder Metallsäuren des Aluminiums, Titans, Vanadiums, Antimons, Zinns, Bleis, Chroms, Wolframs, Molybdäns, Mangans, wobei Wolframphosphorsäure und Siliziumwolframsäure bevorzugt sind, und/oder
- (II) einer immobilisierbaren Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform zusätzlich eine die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors bzw. deren Salz immobilisierende hydrolysierbare Verbindung des Phosphors oder ein hydrolysierbares Nitrat, Oxynitrat, Chlorid, Oxychlorid, Carbonat, Alkoholat, Acetat, Acetylacetonat eines Metalls oder Halbmetalls, vorzugsweise Phosphorsäuremethylester, Diethylphosphit (DEP), Diethylethylphosphonat (DEEP) Titanpropylat, Titanethylat, Tetraethylorthosilikat (TEOS) oder Tetramethylorthosilikat (TMOS), Zirkoniumnitrat, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumpropylat, Zirkoniumacetat oder Zirkoniumacetylacetonat.

**[0078]** Die Tinte kann aber zur Erhöhung der Protonenleitfähigkeit auch nanoskalige Oxide, wie z. B. von Aluminium, Titan, Zirkonium oder Silizium, oder aber Zirkonium- oder Titanphosphate oder -phosphonate enthalten.

**[0079]** Der Katalysator oder die Vorstufenverbindung des Katalysators umfasst vorzugsweise Platin oder eine Platinlegierung und gegebenenfalls einen Cokatalysator, wobei der Cokatalysator ein Übergangsmetallkomplex des Phthalocyanins oder substituierter Phthalocyanine ist. Die Vorstufenverbindung des Katalysators umfasst vorzugsweise Platin, Palladium und/oder Ruthenium. Der Übergangsmetallkomplex des Cokatalysators umfasst vorzugsweise Nickel und/oder Kobalt.

**[0080]** Der Porenbildner, der gegebenenfalls in der Tinte enthalten ist, kann ein organischer und/oder anorganischer Stoff sein, der sich bei einer Temperatur zwischen 50 und 600°C und bevorzugt zwischen 100 und 250°C zersetzt. Insbesondere kann der anorganische Porenbildner Ammoniumcarbonat oder Ammoniumbicarbonat sein.

**[0081]** Der Katalysatorträger, der gegebenenfalls in der Tinte enthalten ist, ist vorzugsweise elektrisch leitfähig und enthält vorzugsweise Ruß, Metallpulver, Metalloxidpulver, Kohlenstoff oder Kohle.

**[0082]** In einer weiteren Ausführungsform kann ein vorgefertigter Gasverteiler, der die Gasdiffusionselektrode, bestehend aus elektrisch leitfähigem Material (z. B. ein poröses Kohlevlies) Katalysator und Elektrolyt enthält, direkt auf die Membran aufgebracht werden. Im einfachsten Fall erfolgt die Fixierung von Gasverteiler und Membran durch ein Pressverfahren. Hierzu ist es erforderlich, dass Membran oder Gasverteiler bei der Presstemperatur thermoplastische Eigenschaften aufweisen. Der Gasverteiler kann aber auch durch einen, Klebstoff auf der Membran fixiert werden. Dieser Klebstoff muss ionenleitende Eigenschaften aufweisen und kann prinzipiell aus den bereits oben genannten Materialklassen bestehen. Beispielsweise kann als Klebstoff ein Metalloxidsol eingesetzt werden, das zusätzlich eine Hydroxysilylsäure enthält. Schließlich kann der Gasverteiler aber auch "in situ" bei der letzten Stufe der Membran- oder Gasdiffusionselektrodenherstellung aufgebracht werden. In dieser Stufe ist das protonenleitende Material im Gasverteiler oder

in der Membran noch nicht ausgehärtet und lässt sich als Klebstoff nutzen. Der Klebevorgang erfolgt in beiden Fällen durch eine Gelierung des Sols mit anschließender Trocknung/Verfestigung.

[0083] Es ist aber auch möglich den Katalysator direkt auf der Membran abzuscheiden und mit einer offenporigen Gasdiffusionselektrode (wie z. B. einem offenporigen Kohlepapier) zu versehen. Hierzu kann z. B. ein Metallsalz oder eine Säure auf die Oberfläche aufgebracht und in einem zweiten Schritt zum Metall reduziert werden. So lässt sich beispielsweise Platin über die Hexachloroplatinsäure aufbringen und zum Metall reduzieren. Im letzten Schritt wird die Ableit-  
elektrode durch ein Pressverfahren oder über einen elektrisch leitfähigen Klebstoff fixiert. Die Lösung, die die Metall-  
vorstufe enthält, kann zusätzlich noch eine Verbindung enthalten, die bereits protonenleitfähig ist oder zumindest am  
Ende des Herstellungsverfahrens ionenleitend ist. Als geeignete Materialien kommen wieder die bereits oben genannten  
ionenleitenden Stoffe in Frage.

[0084] Man erhält auf diese Weise eine Membranelektrodeneinheit, die in einer Brennstoffzelle, insbesondere in einer Direktmethanol-Brennstoffzelle oder einer Reformat-Brennstoffzelle, verwendet werden kann.

[0085] Die erfindungsgemäße Elektrolytmembran und die erfindungsgemäße Membranelektrodeneinheit kann insbesondere zur Herstellung einer Brennstoffzelle oder eines Brennstoffzellenstacks eingesetzt werden, wobei die Brennstoffzelle insbesondere eine Direktmethanol-Brennstoffzelle oder eine Reformat-Brennstoffzelle ist, die in einem Fahrzeug eingesetzt wird.

[0086] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

### BEISPIELE 3

#### Herstellungsbeispiel 1

#### Herstellung von Suspensionen

##### Herstellungsbeispiel 1.1

[0087] 120 g Titanetraaisopropylat werden mit 140 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25%ige Salzsäure wird bis zu Klarwerden der Phase gerührt. Anschliessend werden 280 g Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

##### Herstellungsbeispiel 1.2

[0088] 80 g Titanetraaisopropylat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25%ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

##### Herstellungsbeispiel 1.3

[0089] 90 g Titanisopropylat werden mit 40 g Ethanol versetzt und mit 10 g Wasser hydrolysiert. Das dabei ausfallende Gel wird mit 80 g einer 30%igen Schwefelsäure peptisiert und nach vollständigem Auflösen des Gels werden 30 g Aluminiumoxid der Fa. Degussa zugegeben und bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

##### Herstellungsbeispiel 1.4

[0090] 50 g Titanetraethoxylat wurden mit 270 g Wasser hydrolysiert und mit 30 g Salpetersäure (25%ig) peptisiert. Anschließend wurden 100 g Ethanol und 350 g CT 2000 SG der Fa. Alcoa zugegeben und verührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

##### Herstellungsbeispiel 1.5

[0091] 40 g Titanisopropylat und 30 g Methyltriethoxysilan werden mit 60 g Ethanol versetzt und mit 10 g Wasser hydrolysiert. Das dabei ausfallende Gel wird mit 60 g einer 30%igen Salzsäure peptisiert und nach vollständigem Auflösen des Gels werden 90 g amorphe mikroporöse Mischoxide (vgl. DE 195 45 042) zugegeben und bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

##### Herstellungsbeispiel 1.6

[0092] 80 g Titanetraaisopropylat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25%ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 20 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) und 40 g Titandioxids in der Anatase-Form wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonen-

leitendes Material verwendet werden.

#### Herstellungsbeispiel 1.7

[0093] 40 g Titanetraaisopropylat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 60 g Salpetersäure (25%ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Zinnoxid der Fa. Aldrich wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden. 5

#### Herstellungsbeispiel 1.8

[0094] 80 g Titanetraaisopropylat werden mit 40 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salzsäure (25%ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 200 g Titandioxid der Fa. Bayer wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden. 10 15

#### Herstellungsbeispiel 1.9

[0095] 120 g Titanetraaisopropylat werden mit 140 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25%ige Salpetersäure wird bis zu Klarwerden der Phase gerührt und 280 g Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden. 20

#### Herstellungsbeispiel 1.10

[0096] 20 g Titanetraaisopropylat und 120 g Titanhydroxidhydrat (S500-300, Versuchsprodukt der Fa. Rhone-Poulenc) wurden mit 45 g Wasser hydrolysiert bzw. gelöst und mit 50 g einer 25%igen Salzsäure peptisiert. Nach Klarwerden und Zugabe von 300 g Aluminiumoxid (7988 E330, der Fa. Norton Materials) und 50 g Eisen(III)chlorid wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden. 25 30

#### Herstellungsbeispiel 1.11

[0097] 6 g Titanetetrachlorid wurden mit 10 g einer 25%igen Salzsäure hydrolysiert. Nach Klarwerden und Zugabe von 13 g Aluminiumoxid (7988 E330, der Fa. Norton Materials) und 2 g Rutheniumchlorid wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. 35  
[0098] Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden. 40

#### Herstellungsbeispiel 1.12

[0099] 100 g Silicasol (Levasil 200, der Fa. Bayer AG) wurden mit 180 g Aluminiumoxid AA07 der Fa. Sumitomo Chemical bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden. 45

#### Herstellungsbeispiel 1.13

[0100] 70 g Tetraethoxysilan werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25%ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g amorpher Kieselsäure oder amorphem Siliziumdioxids der Fa. Degussa bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden. 50

#### Herstellungsbeispiel 1.14

[0101] 20 g Aluminiumtriisopropylat werden in 10 g Ethanol vorgelegt und mit 5 g Wasser hydrolysiert. Das entstehende Gel wird mit 45 g Salpetersäure (15%ig) peptisiert und bis zum vollständigen Auflösen des Gels gerührt. Nach Zugabe von 60 g Vanadiumpentoxid der Fa. Aldrich wird bis zur vollständigen Lösung der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden. 55 60

#### Herstellungsbeispiel 1.15

[0102] 20 g Zirkoniumtetraaisopropylat werden mit 15 g Wasser hydrolysiert und der entstehende Niederschlag wird mit 30 g Salpetersäure (25%ig) peptisiert. Nach vollständigem Lösen des Niederschlages wird nach Zugabe von 60 g Zeolith Y (Typ CBV 780 der Fa. Zeolyst) bis zum vollständigen Lösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden. 65

werden.

#### Herstellungsbeispiel 1.16

- 5 [0103] 20 g Zirkoniumtetrakispropylat werden mit 15 g Wasser hydrolysiert und der entstehende Niederschlag wird mit 30 g Salpetersäure (25%ig) peptisiert. Nach vollständigem Lösen des Niederschlages wird nach Zugabe von 10 g Zirkonumdioxid der Fa. Degussa (Teilchengröße 50 nm) bis zum vollständigen Lösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

10

#### Herstellungsbeispiel 1.17

- 15 [0104] 20 g Zirkoniumtetrakispropylat werden mit 15 g Wasser hydrolysiert und der entstehende Niederschlag wird mit 30 g Salpetersäure (25%ig) peptisiert. Nach vollständigem Lösen des Niederschlages wird nach Zugabe von 60 g Korundpulver der Teilchengröße 10 Mikrometer (Amperit, HC Stark) bis zum vollständigen Lösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

#### Herstellungsbeispiel 1.18

20

- [0105] 20 g Zirkonnitratsol (30%ig der Fa. MEL Chemicals) wurden mit 150 g Wasser, 25 g Titandioxid (Finntianx 78173 der Fa. Kemira Pigments und 210 g Glasmehl (HK, der Fa. Robert Reidt) verrührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

25

#### Herstellungsbeispiel 1.19

- 30 [0106] 10 g Zirkonnitratsol (30%ig der Fa. MEL Chemicals und 50 g Titandioxid-Filterkuchen, Versuchsprodukt der Fa. Sachtzleben) wurden mit 150 g Wasser, 290 g Aluminiumoxid 71340 RA der Fa. Nabaltec bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

#### Herstellungsbeispiel 1.20

- 35 [0107] 120 g Zirkontetrakispropylat werden mit 140 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25%ige Salzsäure wird bis zum Klarwerden der Phase gerührt und 280 g  $\alpha$ -Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, wurden zugegeben und für mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Diese Suspension kann anschließend zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs oder als Vorstufe für ein protonenleitendes Material verwendet werden.

40

#### Herstellungsbeispiel 2

#### Herstellung der Verbundwerkstoffe

45

#### Herstellungsbeispiel 2.1

- 50 [0108] Eine Suspension nach Beispiel 1.9 wird auf ein Quadratmaschengewebe aus Glas (65 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 Gew.-%  $\text{MgO}$ , < 0,2 Gew.-%  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 11-Tex-Garn mit 24 Kett- und 32 Schussfäden) mit einer Maschenweite von 90  $\mu\text{m}$  aufgerakelt und durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 550°C aufwies, innerhalb von 10 Sekunden getrocknet. Es wurde ein flächiger Verbundwerkstoff erhalten, der als Verbundwerkstoff mit einer Porenweite von 0,2 bis 0,4  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden kann. Der Verbundwerkstoff ist bis auf einen Radius von 5 mm biegsam, ohne dass der Verbundwerkstoff zerstört wird. Der Verbundwerkstoff kann zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Elektrolytmembran verwendet werden.

55

#### Herstellungsbeispiel 2.2

- 60 [0109] Eine Suspension nach Herstellungsbeispiel 1.2 wurde auf einen wie in Beispiel 2.1 beschriebenen Verbundwerkstoff durch Aufrollen mit einer Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Das Verfestigen der Suspension erfolgte wiederum durch Beblasen des Verbundes mit 550°C heißer Luft für eine Dauer von etwa 5 Sekunden. Es wurde ein Verbundwerkstoff erhalten, der eine Porenweite von 30–60 nm aufwies und zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Elektrolytmembran geeignet ist.

#### Herstellungsbeispiele 2.3 bis 2.19

- 65 [0110] Die Suspensionen der Herstellungsbeispiele 1.3 bis 1.19 werden jeweils auf den in Herstellungsbeispiel 2.1 beschriebenen Träger aufgebracht und durch Beblasen mit Luft einer Temperatur von 450–550°C für wenige Sekunden getrocknet. Der erhaltene Verbundwerkstoff kann zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbundmembran eingesetzt werden.

## Herstellungsbeispiel 2.20

[0111] Die gemäß Herstellungsbeispiel 1.20 hergestellte Suspension wird in dünner Schicht auf ein Glasgewebe (11-Tex-Garn mit 28 Kett- und 32 Schussfäden) aufgebracht und bei 550°C innerhalb von 5 Sekunden verfestigt. Der erhaltene Verbundwerkstoff kann zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbundmembran eingesetzt werden.

## Beispiel 1

## Herstellung einer Elektrolytmembran durch Behandlung eines Verbundwerkstoffes mit Silanen

[0112] Ein anorganischer, stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff, der hergestellt wurde durch Aufbringen einer dünnen Schicht der Suspension aus Herstellungsbeispiel 1.1 auf einen Glasträger gemäß Herstellungsbeispiel 2.1, wurde in eine Lösung getaucht, die aus folgenden Komponenten bestand: 5% Degussa Silan 285 (ein Propylsulfonsäuretriethoxysilan), 20% vollentsalztes (VE) Wasser in 75% Ethanol. Vor der Benutzung musste die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt werden.

[0113] Nach Abtropfen von überstehender Lösung wurde der Verbundwerkstoff bei 80 bis 150°C getrocknet, um eine Elektrolytmembran der vorliegenden Erfindung zu schaffen.

## Beispiel 2

## Herstellung einer Elektrolytmembran

[0114] 20 g Aluminiumalkoholat und 17 g Vanadiumalkoholat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 120 g Salpetersäure (25%ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wurde noch bis zum Auflösen aller Agglomerate gerührt. Nach Einstellung eines pH-Wertes von etwa 6 wurde die Suspension auf einen nach Herstellungsbeispiel 2.1 hergestellten Verbundwerkstoff aufgerakelt und getrocknet, um eine mit negativen Festladungen ausgestattete protonenleitende Elektrolytmembran zu schaffen.

## Beispiele 3 und 4

## Herstellung einer Elektrolytmembran mit Zeolithen

[0115] 10 g Methyltriethoxysilan, 30 g Tetraethylorthosiloxan und 10 g Aluminiumtrichlorid wurden mit 50 g Wasser in 100 g Ethanol hydrolysiert. Hierzu wurden dann 190 g Zeolith USY (CBV 600 der Fa. Zeolyst) gegeben. Es wurde noch solange gerührt, bis sich alle Agglomerate aufgelöst hatten und anschließend wurde die Suspension auf einen nach Herstellungsbeispiel 2.1 bzw. 2.2 hergestellten Verbundwerkstoff gestrichen und durch Temperaturbehandlung bei 600°C verfestigt, um eine protonenleitende Elektrolytmembran zu schaffen.

## Beispiel 5

## Herstellung einer Elektrolytmembran

[0116] 10 ml wasserfreie Trihydroxysilylpropylsulfonsäure, 30 ml Ethanol sowie 5 ml Wasser werden durch Rühren gemischt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren langsam 40 ml TEOS (Tetraethylorthosilikat) zugegeben. Zur Kondensation wird dieses Sol für 24 h in einem abgeschlossenen Gefäß gerührt. Der Verbundwerkstoff aus Herstellungsbeispiel 2.20 wird für 15 Minuten in dieses Sol getaucht. Anschließend lässt man das Sol in der getränkten Membran für 60 min an Luft gelieren und trocknen. Die mit dem Gel gefüllte Membran wird bei einer Temperatur von 150°C für 60 min getrocknet, so dass das Gel verfestigt und wasserunlöslich wird. Auf diese Weise wird eine dichte Membran erhalten, die eine Protonenleitfähigkeit bei Raumtemperatur und normaler Umgebungsluft von ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  S/cm aufweist.

## Beispiel 6

## Herstellung einer Elektrolytmembran

[0117] In 50 ml des Sols aus Beispiels 5 werden zusätzlich 25 g Wolframphosphorsäure gelöst. In diesem Sol wird der Verbundwerkstoff aus Herstellungsbeispiel 2.1 für 15 min getaucht. Dann wird weiter wie bei Beispiel 5 verfahren.

## Beispiel 7

## Herstellung einer Elektrolytmembran

[0118] 100 ml Titanisopropylat wird unter kräftigem Rühren zu 1200 ml Wasser getropft. Der entstandene Niederschlag wird 1 h gealtert und dann mit 8,5 ml konzentrierte Salpetersäure versetzt und in der Siedehitze für 24 h peptisiert. In 25 ml dieses Sols werden 50 g Wolframphosphorsäure gelöst. Zu dieser Lösung gibt man weitere 25 ml Trihydroxysilylpropylsulfonsäure und rührt für eine Stunde bei Raumtemperatur. In dieses Sol wird dann der Verbundwerkstoff aus Herstellungsbeispiel 2.1 für 15 min eingetaucht. Dann wird die Membran getrocknet und durch eine Temperaturbehandlung bei 150°C verfestigt und in die protonenleitende Form überführt.

## Beispiel 8

## Herstellung einer Elektrolytmembran

- 5 [0119] In wenig Wasser gelöstes Natriumtriethoxysilylmethylphosphonat wird mit Ethanol verdünnt. Zu dieser Lösung gibt man die gleiche Menge TEOS und rührt kurz weiter. In diesem Sol wird der Verbundwerkstoff aus Herstellungsbeispiel 2.1 für 15 min eingetaucht. Dann wird die Membran getrocknet und durch eine Temperaturbehandlung bei 250°C verfestigt und durch eine Säurebehandlung in die protonenleitende Form überführt.

## 10 Beispiel 9

## Herstellung einer Elektrolytmembran

- 15 [0120] 10 g Methyltriethoxysilan, 30 g Tetraethylorthosilikat und 10 g Aluminiumtrichlorid werden mit 50 g Wasser in 100 g Ethanol hydrolysiert. Zu dieser Mischung werden dann 190 g Zeolith USY (CBV 600 der Fa. Zeolvst) gegeben. Es wird noch solange gerührt bis sich alle Agglomerate aufgelöst haben und anschließend wird die Suspension auf einen nach Beispiel 2.20 hergestellten Verbundwerkstoff gestrichen und durch eine Temperaturbehandlung bei 500°C verfestigt und in die ionenleitende Membran überführt.

## 20 Beispiele 10 bis 14

Herstellung einer Elektrolytmembran durch Infiltrieren einer protonenleitenden Membran mit einer ionischen Flüssigkeit.

- 25 [0121] Eine poröse Elektrolytmembran gemäß den Beispielen 5 bis 9 wird jeweils mit [EMIM]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (EMIM: 1-Ethyl-3-methylimidazolium) als ionischer Flüssigkeit besprüht. Das Besprühen erfolgt so lange von einer Seite des Verbundwerkstoffes, bis die gegenüberliegende Seite des Verbundwerkstoffes durch die durch den Verbundwerkstoff hindurchgetretene ionische Flüssigkeit ebenfalls benetzt ist. Auf diese Weise wird erreicht dass die in dem porösen ionenleitenden Verbundwerkstoff enthaltene Luft durch die ionisch leitende Flüssigkeit verdrängt wird. Man kann diese  
30 Membran nach dem Abstreifen überschüssiger ionischer Flüssigkeit an der Luft trocknen lassen. Durch Kapillarkräfte bleibt die ionische Flüssigkeit in der erfindungsgemäßen Membran erhalten. Da ionische Flüssigkeiten keinen messbaren Dampfdruck haben, ist auch nach längerer Lagerung der erfindungsgemäß hergestellten Membrane nicht mit einer Reduzierung der ionischen Flüssigkeit in der Membran zu rechnen.

## 35 Beispiel 15 bis 74

Herstellung einer Elektrolytmembran durch Infiltrieren einer protonenleitenden Membran mit einer ionischen Flüssigkeit

- 40 [0122] Anstelle des [EMIM]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> aus den Beispielen 10 bis 14 werden die zwölf ionischen Flüssigkeiten nach [EMIM]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> gemäß folgender Tabelle eingesetzt:

Salz bzw. ionische Flüssigkeit	Schmelzpunkt /°C
[EMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (Bsp.10-14)	- 9
[BMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	16
[Ph <sub>3</sub> Poc]Ots	70 - 71
[Bu <sub>3</sub> NMe]Ots	62
[BMIM]Cl	65 - 69
[EMIM]Cl	87
[MMIM]Cl	125
[EMIM]NO <sub>2</sub>	87
[EMIM]NO <sub>3</sub>	55
[EMIM]AlCl <sub>4</sub>	38
[EMIM]BF <sub>4</sub>	7
[EMIM]CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	- 14
[EMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	- 3

- 65 [0123] Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung:  
EMIM = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Ion, BMIM = 1-n-Butyl-3-methylimidazolium-Ion, MMIM = 1-Methyl-3-methylimidazolium-Ion, Ts = H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> (Tosyl), Oc = Octyl, Et = Ethyl, Me = Methyl, Bu = n-Butyl, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> = Triflat-

Anion und Ph = Phenyl verwendet werden.

#### Beispiel 75

##### Herstellung einer Elektrolytmembran durch Immobilisieren einer Brönstedtsäure

5

[0124] Eine TEOS-Lösung, bestehend aus TEOS : Ethanol :  $H_2O$  :  $HCl$  = 1 : 8 : 4 : 0,05 mol, wird für 24 h vorkondensiert. Danach gibt man 20 Vol% konz.  $HClO_4$  (70%ig) zum Sol und beschichtet nach kurzemiterrühren durch Aufrakeln damit eine Grundmembran, die gemäß dem Herstellungsbeispiel 2.20 hergestellt wurde. Im Anschluss an die Infiltration wird die Membran bei RT verfestigt und getrocknet. Die Leitfähigkeit der Membran bei Raumtemperatur und ca. 35% r. F. liegt bei ca. 20 mS/cm. 10

#### Beispiel 76

##### Herstellung einer Elektrolytmembran durch Immobilisieren einer Brönstedtsäure

15

[0125] Eine Elektrolytmembran wurde wie in Beispiel 75 hergestellt, wobei anstelle von  $HClO_4$  als Säure  $H_2SO_4$  (98%ig) dem Sol zugesetzt wurde. Es ergibt sich unter den gleichen Messbedingungen (Raumtemperatur und ca. 35% r. F.) eine Leitfähigkeit von etwa 23 mS/cm nach einer thermischen Behandlung von 100°C (1 h). 20

#### Beispiel 77

##### Herstellung einer Elektrolytmembran durch Immobilisieren einer Brönstedtsäure

[0126] Ein TEOS-Sol, bestehend aus TEOS (11 ml), Diethylphosphit (19 ml), Ethanol (11 ml) und  $H_3PO_4$  (10 ml) wird eine Stunde vorkondensiert und dann damit eine Grundmembran, die gemäß dem Herstellungsbeispiel 2.20 hergestellt wurde, durch Aufrakeln infiltriert. Die Membran wird bei 150°C 1 h getrocknet. Die Leitfähigkeit der Membran bei Raumtemperatur und ca. 35% r. h. liegt bei etwa. 2,9 mS/cm. 25

#### Beispiel 78

30

##### Herstellung einer Elektrolytmembran durch Immobilisieren einer Brönstedtsäure

[0127] 100 ml Titanisopropylat werden unter kräftigem Rühren in 1200 ml Wasser getropft. Der entstandene Niederschlag wird 1 h gealtert und dann mit 8,5 ml konz.  $HNO_3$  versetzt und in der Siedehitze für 24 h peptisiert. Zu 100 ml dieses Sols gibt man 10 ml  $H_2SO_4$  (98%ig). Nach der Beschichtung der Grundmembran 2.20 mit einem solchen Sol und dem Verfestigen bei Temperaturen von bis ca. 150°C wird die protonenleitende Membran erhalten. 35

#### Beispiel 79

40

##### Herstellung einer Anodentinte

[0128] 10 ml wasserfreie Trihydroxysilylpropylsulfonsäure, 60 ml Ethanol sowie 5 ml Wasser werden durch Rühren gemischt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren langsam 40 ml TEOS (Tetraethylorthosilikat) zugetropft. In diesem Sol wird der aus DE 197 21 437 bzw. DE 198 16 622 bekannte Katalysator dispergiert so dass in der Elektrode ein Katalysator-Belegungsgrad von etwa 0,2 mg/cm<sup>2</sup> bzw. 0,5 mg/cm<sup>2</sup> erzielt werden kann. 45

#### Beispiel 80

##### Herstellung einer Anodentinte

50

[0129] 100 ml Titanisopropylat werden unter kräftigem Rühren in 1200 ml Wasser getropft. Der entstandene Niederschlag wird 1 h gealtert und dann mit 8,5 ml konz.  $HNO_3$  versetzt und in der Siedehitze für 24 h peptisiert. In 50 ml dieses Sols werden 50 g Wolframphosphorsäure gelöst und dann der Katalysator wie in Beispiel 79 beschrieben darin dispergiert. 55

#### Beispiel 81

##### Herstellung einer Anodentinte

60

[0130] 20 g Aluminiumalkoholat und 17 g Vanadiumalkoholat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25% ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wird noch bis zum Auflösen aller Agglomerate gerührt. Nach Einstellung eines pH Wertes von ca. 6 wird der Katalysator wie in Beispiel 79 beschrieben darin dispergiert. 65

## Beispiel 82

## Herstellung einer Kathodentinte

- 5 [0131] 10 ml wasserfreie Trihydroxysilylpropylsulfonsäure, 60 ml Ethanol sowie 5 ml Wasser werden durch Rühren gemischt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren langsam 20 ml TEOS (Tetraethylorthosilikat) und 20 ml Methyltriethoxysilan zugegeben. In diesem Sol wird der in DE 196 11 510 oder der in DE 198 12 592 verwendete Katalysator dispergiert so dass in der Elektrode ein Pt-Belegungsgrad von etwa 0,15 mg/cm<sup>2</sup> bzw. 0,25 mg/cm<sup>2</sup> erzielt werden kann.

## 10 Beispiel 83

## Herstellung einer Kathodentinte

- 15 [0132] 20 g Methyltriethoxysilan, 20 g Tetraethylorthosilikat und 10 g Aluminiumtrichlorid werden mit 50 g Wasser in 200 g Ethanol hydrolysiert. Hierzu werden dann 190 g Zeolith USY (CBV 600 der Fa. Zeolyst) gegeben. Es wird noch solange gerührt, bis sich alle Agglomerate aufgelöst haben und anschließend wird der Katalysator wie in Beispiel 82 beschrieben darin dispergiert.

## 20 Beispiel 84

## Herstellung einer Membranelektroden Einheit

- 25 [0133] Eine Membran gemäß Beispiel 1 wird mit der Tinte gemäß Beispiel 79 durch Siebdruck zunächst auf der Vorderseite bedruckt. Diese Seite dient in der späteren Membranelektroden Einheit als Anode. Die bedruckte Membran wird bei einer Temperatur von 150°C getrocknet. Neben dem Entweichen des Lösemittels kommt es gleichzeitig zu einer Immobilisierung der Silylpropylsulfonsäure.

- 30 [0134] Im zweiten Schritt wird die Membran auf der Rückseite, die später als Kathode dienen soll, mit der Tinte aus Beispiel 82 bedruckt. Auch jetzt wird die bedruckte Membran wiederum bei einer Temperatur von 150°C getrocknet wobei das Lösemittel entweicht und es gleichzeitig zu einer Immobilisierung der Silylpropylsulfonsäure kommt. Da die Kathode hydrophob ist, kann beim Betrieb der Membranelektroden Einheit in der Brennstoffzelle das Produktwasser leicht entweichen. Diese Membranelektroden Einheit kann in eine Direktmethanol-Brennstoffzelle oder eine Reformat-Brennstoffzelle eingebaut werden.

## 35 Beispiel 85

## Herstellung einer Membranelektroden Einheit

- 40 [0135] Zur Herstellung der Elektroden werden sowohl die Anodentinte gemäß Beispiel 80 als auch die Kathodentinte gemäß Beispiel 83 jeweils auf ein elektrisch leitfähiges Kohlepapier aufgebracht. Durch eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 150 °C wird das Lösemittel entfernt und die protonenleitfähige Komponente immobilisiert. Diese beiden Gasdiffusionselektroden werden mit einer protonenleitfähigen Membran zu einer Membranelektroden Einheit verpresst, die dann in die Brennstoffzelle eingebaut werden kann.

## 45 Beispiel 86

## Herstellung einer Brennstoffzelle

- 50 [0136] Zur Herstellung der MEA werden zunächst die Elektroden gefertigt. Hierzu wird ein Keramikvlies mit einem Ruß/Platingemisch (40%) beschichtet. Diese Elektroden werden auf die Elektrolytmembran gemäß Beispiel 77 gepresst. Die Anpressung erfolgt über eine graphitische Gasverteilerplatte, die gleichzeitig zur elektrischen Kontaktierung dient. Auf der Anodenseite kommt reiner Wasserstoff und auf der Kathodenseite reiner Sauerstoff zum Einsatz. Beide Gase werden über Wasserdampfsättiger (sogenannte "Bubblers") befeuchtet.

## 55 Vergleichsbeispiel

- 60 [0137] Eine Brennstoffzelle wurde wie in Beispiel 86 beschrieben hergestellt, außer, das als MEA eine herkömmliche Nafion®117-Membran eingesetzt wurde. Es wurde gefunden, dass die Protonenleitfähigkeit bei Verwendung einer Nafionmembran bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von weniger als 100% drastisch abfiel und der Flächenwiderstand stark anstieg, so dass die Brennstoffzelle nicht mehr betrieben werden konnte. Andererseits kann eine erfindungsgemäße Membran auch bei einer relativen Luftfeuchtigkeit betrieben werden, die anodenseitig bei etwa 10% und kathodenseitig bei etwa 5% lag, ohne dass die Funktion der Brennstoffzelle wesentlich beeinträchtigt wurde.

## Patentansprüche

- 65 1. Für die Reaktionskomponenten der Brennstoffzellenreaktion undurchlässige, protonenleitfähige, flexible Elektrolytmembran für eine Brennstoffzelle, umfassend einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial, wobei der Verbundwerkstoff mit einem protonenleitfähigen Material durchsetzt ist, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu lei-



ten.

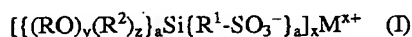
2. Elektrolytmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das protonenleitfähige Material
  - (i) eine immobilisierte Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon, sowie gegebenenfalls ein Oxid von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium und/oder Phosphor, und/oder
  - (ii) eine ionische Flüssigkeit, die gegebenenfalls eine Brönstedsäure enthalten kann, und/oder
  - (iii) eine Brönstedsäure und ein Oxid von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor umfasst.
3. Für die Reaktionskomponenten der Brennstoffzellenreaktion undurchlässige, protonenleitfähige, flexible Elektrolytmembran für eine Brennstoffzelle, erhältlich durch
  - (a) Infiltration eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffs aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial mit einer ionischen Flüssigkeit, um ein den Verbundwerkstoff durchsetzendes Material zu schaffen, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten, oder
  - (b) Infiltration eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffs aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial mit
    - (b1) einer Mischung, enthaltend eine immobilisierbare Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder einem Salz davon; oder
    - (b2) einer Mischung, enthaltend eine Brönstedsäure und/oder eine immobilisierbare Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon sowie ein Sol, das eine Vorstufe für Oxide von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor umfasst und
  - (c) Verfestigung der den Verbundwerkstoff infiltrierenden Mischung, und gegebenenfalls Infiltration des in Stufe (b) erhaltenen Verbundwerkstoffs mit einer ionischen Flüssigkeit, um ein den Verbundwerkstoff durchsetzendes Material zu schaffen, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten.
4. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Glas Alumosilikatglas ist, das mindestens 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und mindestens 10 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält.
5. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas des Trägers folgende Zusammensetzung aufweist:
 

64–66 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ,  
 24–25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 9–12 Gew.-%  $\text{MgO}$ ,  
 < 0,2 Gew.-%  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
6. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Träger Fasern oder Filamente aus Glas enthält, die mit einer säureresistenten Beschichtung aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  ausgestattet sind und das Glas vorzugsweise folgende Zusammensetzung aufweist:
 

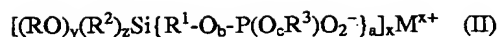
52–56 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ,  
 12–16 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 5–10 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  
 16–25 Gew.-%  $\text{CaO}$ ,  
 0–5 Gew.-%  $\text{MgO}$ ,  
 < 2 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ,  
 < 1,5 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ ,  
 < 1 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
7. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Brönstedsäure Schwefelsäure, Phosphorsäure, Perchlorsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, phosphorige Säure sowie Ester davon und/oder eine monomere oder polymere organische Säure umfasst.
8. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein Gewebe oder Vlies umfasst.
9. Elektrolytmembran nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger Fasern und/oder Filamente mit einem Durchmesser von 1 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1 bis 20  $\mu\text{m}$ , und/oder Fäden mit einem Durchmesser von 5 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 20 bis 70  $\mu\text{m}$ , umfasst.
10. Elektrolytmembran nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein Gewebe mit einer Maschenweite von 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 200  $\mu\text{m}$ , ist.
11. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Keramikmaterial eine Porosität von 10% bis 60%, vorzugsweise von 20% bis 45% aufweist.
12. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Keramikmaterial Poren mit einem mittleren Durchmesser von mindestens 20 nm, vorzugsweise von mindestens 100 nm, ganz besonders bevorzugt mehr als 250 nm, aufweist.
13. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 12, die bei mindestens 80°C, vorzugsweise bei mindestens 120°C, und ganz besonders bevorzugt bei mindestens 140°C, stabil ist.
14. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbundwerkstoff eine Dicke im Bereich von 10 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 80  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 10 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweist.
15. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 14, die einen Biegeradius von mindestens 100 mm, vorzugsweise von mindestens 20 mm, ganz besonders bevorzugt von mindestens 5 mm toleriert.
16. Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 15, die bei Raumtemperatur und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 35% eine Leitfähigkeit von mindestens 2 mS/cm, vorzugsweise mindestens 20 mS/cm, ganz besonders bevorzugt 23 mS/cm aufweist.
17. Verfahren zur Herstellung einer Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet,

net, dass das Verfahren folgende Schritte umfasst:

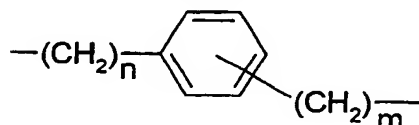
- (a) Infiltration eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffs aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial mit einer ionischen Flüssigkeit, um ein den Verbundwerkstoff durchsetzendes Material zu schaffen, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten, oder
- (b) Infiltration eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffs aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial mit
  - (b1) einer Mischung, enthaltend eine immobilisierbare Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder einem Salz davon; oder
  - (b2) einer Mischung, enthaltend eine Brönstedsäure und/oder eine immobilisierbare Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon sowie ein Sol, das eine Vorstufe für Oxide von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor umfasst und
 Verfestigung der den Verbundwerkstoff infiltrierenden Mischung, und gegebenenfalls Infiltration des in Stufe (b) erhaltenen Verbundwerkstoffs mit einer ionischen Flüssigkeit, um ein den Verbundwerkstoff durchsetzendes Material zu schaffen, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Sol erhältlich ist durch
  - (a1-1) Hydrolyse einer hydrolysierbaren Verbindung, vorzugsweise in einer Mischung aus Wasser und Alkohol, zu einem Hydrolysat, wobei die hydrolysierbare Verbindung ausgewählt ist aus hydrolysierbaren Alkoholen, Acetaten, Acetylacetonaten, Nitraten, Oxynitraten, Chloriden, Oxychloriden, Carbonaten, von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor oder Estern, vorzugsweise Methylestern, Ethylestern und/oder Propylestern der Phosphorsäure oder der phosphorigen Säure,
  - (a1-2) Peptisierung des Hydrolysats zu einem Sol.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung weitere protonenleitende Stoffe, vorzugsweise Titanphosphate, Titanphosphonate, Zirkoniumphosphate, Zirkoniumphosphonate, Iso- und Heteropolysäuren, vorzugsweise Wolframphosphorsäure oder Siliziumwolframsäure, nanokristalline und/oder kristalline Metalloxide, wobei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$ -,  $\text{TiO}_2$ - oder  $\text{SiO}_2$  Pulver bevorzugt sind, enthält.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei die Infiltration durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen der Mischung auf den stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff erfolgt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, wobei die Infiltration mit der Mischung wiederholt durchgeführt wird und gegebenenfalls ein Trocknungsschritt, vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur in einem Bereich von 50 bis 200°C, zwischen der wiederholten Infiltration erfolgt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, wobei die Infiltration des stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff kontinuierlich erfolgt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, wobei ein erwärmter Verbundwerkstoff infiltriert wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 23, wobei die Verfestigung durch Erwärmen auf eine Temperatur von 50 bis 800°C, vorzugsweise 100 bis 600°C, ganz besonders bevorzugt 150 bis 200°C erfolgt.
25. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, wobei die Erwärmung durch erwärmte Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder Mikrowellenstrahlung erfolgt.
26. Flexible Membranelektrodeneinheit für eine Brennstoffzelle, mit einer elektrisch leitfähigen Anoden- und Kathodenschicht, die jeweils auf gegenüberliegenden Seiten einer für die Reaktionskomponenten der Brennstoffzellenreaktion undurchlässigen, protonenleitfähigen, flexiblen Elektrolytmembran für eine Brennstoffzelle, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 16, vorgesehen sind, wobei die Elektrolytmembran einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial umfasst, wobei der Verbundwerkstoff mit einem protonenleitfähigen Material durchsetzt ist, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten, und wobei die Anodenschicht und die Kathodenschicht porös sind und jeweils einen Katalysator für die Anoden- und Kathodenreaktion, eine protonenleitfähige Komponente und gegebenenfalls einen Katalysatorträger umfassen.
27. Membranelektrodeneinheit nach Anspruch 26, wobei die protonenleitfähige Komponente der Anoden- und/oder Kathodenschicht und/oder das protonenleitfähige Material des Verbundwerkstoffs jeweils umfasst
  - (i) eine immobilisierte Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon, sowie gegebenenfalls ein Oxid von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium und/oder Phosphor, und/oder
  - (ii) eine Brönstedsäure und ein Oxid von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, und/oder Phosphor sowie gegebenenfalls
  - (iii) anorganische Oxide, Phosphate, Phosphide, Phosphonate, Sulfate, Sulfonate, Vanadate, Antimonate, Stannate, Plumbate, Chromate, Wolframate, Molybdate, Manganate, Titanate, Silikate, Alumosilikate und Aluminate der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, Yttrium, Phosphor Vanadium, Wolfram, Molybdän, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink
 oder Cerium oder einer Kombination dieser Elemente,
- und das protonenleitfähige Material des Verbundwerkstoffs gegebenenfalls eine ionische Flüssigkeit, die eine Brönstedsäure enthalten kann, umfasst.
28. Membranelektrodeneinheit nach Anspruch 27, wobei die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors oder ein Salz davon eine siliziumorganische Verbindung der allgemeinen Formeln



oder

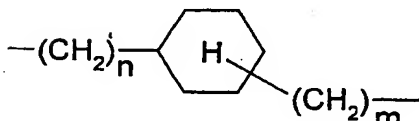


ist, wobei  $R^1$  für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 C-Atomen oder eine Einheit der allgemeinen Formeln



(III)

oder



(IV)

steht,

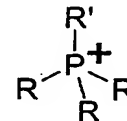
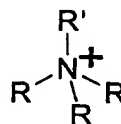
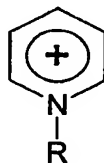
wobei  $n, m$  jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 6 steht, $M$  für  $H, NH_4$  oder ein Metall steht, $x = 1$  bis 4, $y = 1$  bis 3,  $z = 0$  bis 2 und  $a = 1$  bis 3 bedeuten, mit der Maßgabe, dass  $y + z = 4 - a$  ist, $b, c = 0$  oder 1, $R, R^2$  gleich oder verschieden sind und für Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylreste oder  $H$  stehen und $R^3$  für  $M$  oder einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylrest steht.

29. Membranelektrodeneneinheit nach Anspruch 28, wobei die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors Trihydroxysilylpropylsulfonsäure, Trihydroxysilylpropylmethylphosphonsäure oder Dihydroxysilylpropylsulfondisäure ist.

30. Membranelektrodeneneinheit nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors oder ein Salz davon mit einer hydrolysierten Verbindung des Phosphors oder einem hydrolysierten Nitrat, Oxynitrat, Chlorid, Oxychlorid, Carbonat, Alkoholat, Acetat, Acetylacetonat eines Metalls oder Halbmetalls immobilisiert ist.

31. Membranelektrodeneneinheit nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder des Phosphors oder ein Salz davon mit einer hydrolysierten Verbindung, erhalten aus Diethylphosphit (DEP), Diethylethylphosphonat (DEEP), Titanpropylat, Titanethylat, Tetraethylorthosilikat (TEOS) oder Tetramethylorthosilikat (TMOS), Zirkoniumnitrat, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumpropylat, Zirkoniumacetat oder Zirkoniumacetylacetonat oder Phosphorsäuremethylester immobilisiert ist.

32. Membranelektrodeneneinheit nach einem der Ansprüche 26 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass der mit einem protonenleitfähigen Material durchsetzte Verbundstoff zusätzlich eine ionische Flüssigkeit enthält, die ein Kation umfasst, das ausgewählt ist, aus den Imidazoliumionen, Pyridiniumionen, Ammoniumionen oder Phosphoniumionen der folgenden Formeln:



wobei  $R$  und  $R'$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl-, Olefin- oder Aryl-Gruppen stehen oder für Wasserstoff stehen,

und wobei die ionische Flüssigkeit ein Anion umfasst, das ausgewählt ist aus folgenden Ionen: Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Chloroaluminationen,  $BF_4^-$ , Alkyl-Borat-Ionen, vorzugsweise Triethylhexylborat, Halogeno-Phosphat-Ionen, vorzugsweise  $PF_6^-$ .

33. Membranelektrodeneneinheit nach einem der Ansprüche 26 bis 32, die bei einer Temperatur von mindestens  $80^\circ C$ , vorzugsweise bei mindestens  $120^\circ C$ , und ganz besonders bevorzugt bei mindestens  $140^\circ C$  betrieben werden kann.

34. Membranelektrodeneneinheit nach einem der Ansprüche 26 bis 33, wobei der flexible, durchbrochene Träger ein säurefestes Glas umfasst.

35. Membranelektrodeneneinheit nach einem der Ansprüche 26 bis 34, das einen Biegeradius von mindestens 100 mm, vorzugsweise von mindestens 20 mm, ganz besonders bevorzugt von mindestens 5 mm toleriert.

36. Membranelektrodeneneinheit nach einem der Ansprüche 26 bis 35, wobei die protonenleitfähige Komponente der Anodenschicht und Kathodenschicht und das protonenleitfähige Material der Elektrolytmembran die gleiche Zu-

sammensetzung aufweisen.

37. Membranelektroden Einheit nach einem der Ansprüche 26 bis 36, wobei die Anodenschicht und die Kathodenschicht die gleiche Zusammensetzung aufweisen.

38. Membranelektroden Einheit nach einem der Ansprüche 26 bis 36, wobei die Anodenschicht und die Kathodenschicht unterschiedliche Katalysatoren aufweisen.

39. Membranelektroden Einheit nach einem der Ansprüche 26 bis 38, wobei der Katalysatorträger in der Anodenschicht und in der Kathodenschicht elektrisch leitfähig ist.

40. Verfahren zur Herstellung einer Membranelektroden Einheit nach einem der Ansprüche 26 bis 39, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst,

(A) Bereitstellung einer für die Reaktionskomponenten der Brennstoffzellenreaktion undurchlässigen, protonenleitfähigen, flexiblen Elektrolytmembran für eine Brennstoffzelle, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die Elektrolytmembran einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff aus einem flexiblen, durchbrochenen, ein Glas umfassenden Träger und einem porösen Keramikmaterial, wobei der Verbundwerkstoff mit einem protonenleitfähigen Material durchsetzt ist, das geeignet ist selektiv Protonen durch die Membran zu leiten, umfasst,

(B) Bereitstellung jeweils eines Mittels zur Herstellung einer Anodenschicht und einer Kathodenschicht, wobei das Mittel jeweils umfasst:

(B1) eine kondensierbare Komponente, die nach der Kondensation der Elektroden Schicht Protonenleitfähigkeit verleiht,

(B2) einen Katalysator, der die Anodenreaktion bzw. die Kathodenreaktion katalysiert, oder eine Vorstufenverbindung des Katalysators,

(B3) gegebenenfalls einen Träger und

(B4) gegebenenfalls einen Porenbildner,

(C) Aufbringen der Mittel aus Stufe (B) auf jeweils eine Seite der Elektrolytmembran aus Stufe (A) zur Bildung einer Beschichtung,

(D) Schaffung eines festen Verbundes zwischen den Beschichtungen und der Elektrolytmembran unter Ausbildung einer porösen, protonenleitfähigen Anodenschicht oder Kathodenschicht, wobei die Ausbildung der Anodenschicht und der Kathodenschicht gleichzeitig oder nacheinander erfolgen kann.

41. Verfahren nach Anspruch 40, wobei das Aufbringen des Mittels in Schritt (C) durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen erfolgt.

42. Verfahren nach einem der Ansprüche 40 oder 41, wobei das Mittel gemäß Schritt (B) zur Herstellung einer Anodenschicht oder einer Kathodenschicht eine Suspension ist, die erhältlich ist durch

(S1) Herstellung eines Hydrosols, umfassend eine Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors bzw. deren Salz und

gegebenenfalls eine die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors bzw. deren Salz immobilisierende hydrolysierbare Verbindung des Phosphors

oder ein hydrolysierbares Nitrat, Oxynitrat, Chlorid, Oxychlorid, Carbonat, Alkoholat, Acetat, Acetylacetonat eines Metalls oder Halbmetalls, vorzugsweise Phosphorsäuremethylester, Diethylphosphit (DEP), Diethylethylphosphonat (DEEP), Titanpropylat, Titanethylat, Tetraethylorthosilikat (TEOS) oder Tetramethylorthosilikat (TMOS), Zirkoniumnitrat, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumpropylat, Zirkoniumacetat oder Zirkoniumacetylacetonat,

(S2) Dispergieren des Katalysators und gegebenenfalls des Katalysatorträgers und Porenbildners.

43. Verfahren nach einem der Ansprüche 40 bis 42, wobei das Mittel gemäß Schritt (B) zur Herstellung einer Anodenschicht oder einer Kathodenschicht eine Suspension ist, die erhältlich ist durch

(H1) Hydrolyse einer hydrolysierbaren Verbindung zu einem Hydrolysat, wobei die hydrolysierbare Verbindung ausgewählt ist aus einer hydrolysierbaren Verbindung des Phosphors oder

hydrolysierbaren Nitraten, Oxynitraten, Chloriden, Oxychloriden, Carbonaten, Alkoholaten, Acetaten, Acetylacetonaten eines Metalls oder Halbmetalls, vorzugsweise Aluminiumalkoholaten, Vanadiumalkoholaten, Titanpropylat, Titanethylat, Zirkoniumnitrat, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumpropylat, Zirkoniumacetat oder Zirkoniumacetylacetonat, oder

Metallsäuren des Aluminiums, Siliziums, Titans, Vanadiums, Antimons, Zinns, Bleis, Chroms, Wolframs, Molybdäns, Mangans, wobei Wolframphosphorsäure und Siliziumwolframsäure bevorzugt ist,

(H2) Peptisierung des Hydrolysats mit einer Säure zu einer Dispersion,

(H3) Vermischen der Dispersion mit einem nanokristallinen und/oder kristallinen Metalloxid, vorzugsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$ -,  $\text{TiO}_2$ - oder  $\text{SiO}_2$ -Pulver,

(H4) Dispergieren des Katalysators und gegebenenfalls des Trägers und Porenbildners.

44. Verfahren nach Anspruch 42 oder 43, wobei die Mittel zur Herstellung einer Anodenschicht und einer Kathodenschicht in Schritt (C) aufgedruckt werden und zur Schaffung eines festen Verbundes zwischen den Beschichtungen und der Elektrolytmembran unter Ausbildung einer porösen, protonenleitfähigen Anodenschicht oder Kathodenschicht in Schritt (D) auf eine Temperatur von 100 bis 800°C, vorzugsweise 150 bis 500°C, ganz besonders bevorzugt 180 bis 250°C erwärmt wird.

45. Verfahren nach Anspruch 40 oder 41, gekennzeichnet durch

(M1) Aufbringen des Mittels zur Herstellung einer Anodenschicht oder Kathodenschicht auf eine Stützmembran, vorzugsweise aus Polytetrafluorethylen, als Beschichtung

(M2) Antrocknen der unter (M1) erhaltenen Beschichtung,

(M3) Aufpressen der angetrockneten Beschichtung auf die Elektrolytmembran bei einer Temperatur von 100 bis 800°C, vorzugsweise 150 bis 500°C, ganz besonders bevorzugt 180 bis 250°C,

(M4) Entfernen der Stützmembran insbesondere durch mechanisches Ablösen, chemisches Auflösen, oder

Pyrolysieren oder  
gekennzeichnet durch

- (N1) Aufbringen des Mittels zur Herstellung einer Anodenschicht oder Kathodenschicht auf eine Stützmembran, vorzugsweise aus Kohlepapier oder einem elektrisch leitfähigen Vlies, als Beschichtung,
- (N2) Antrocknen der unter (N1) erhaltenen Beschichtung zur Herstellung einer beschichteten Stützmembran, 5
- (N3) Aufpressen der beschichteten Stützmembran auf die Elektrolytmembran bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 800°C, vorzugsweise 150 bis 500°C, ganz besonders bevorzugt 180 bis 250°C.
46. Verfahren nach einem der Ansprüche 40 oder 41, wobei in Schritt (B) bei der Bereitstellung jeweils eines Mittels zur Herstellung einer Anodenschicht und einer Kathodenschicht das Mittel jeweils umfasst:
- (v1) eine kondensierbare Komponente, die nach der Kondensation der Elektrodenschicht Protonenleitfähigkeit verleiht und 10
- (v2) ein Katalysatormetallsalz, vorzugsweise Hexachloroplatinsäure,
- nach dem Aufbringen der Mittel durch Schritt (C) das Katalysatormetallsalz zu einem Katalysator, der die Anodenreaktion oder die Kathodenreaktion katalysiert, reduziert wird,
- in Schritt (D) eine offenporige Gasdiffusionselektrode, vorzugsweise ein offenporiges Kohlepapier, auf den Katalysator aufgepresst oder mit einem elektrisch leitfähigen Klebstoff auf den Katalysator geklebt wird. 15
47. Verfahren nach einem der Ansprüche 40 bis 46, wobei das Aufbringen des Mittels zur Herstellung einer Anodenschicht oder Kathodenschicht wiederholt durchgeführt wird und gegebenenfalls ein Trocknungsschritt, vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur in einem Bereich von 100 bis 200°C, zwischen der wiederholten Durchführung des Aufbringens erfolgt. 20
48. Verfahren nach einem der Ansprüche 40 bis 47, wobei das Aufbringen des Mittels zur Herstellung einer Anodenschicht oder Kathodenschicht auf eine von einer ersten Rolle abgerollten flexiblen Elektrolytmembran oder flexiblen Stützmembran erfolgt.
49. Verfahren nach einem der Ansprüche 40 bis 48, wobei das Aufbringen des Mittels zur Herstellung einer Anodenschicht oder Kathodenschicht kontinuierlich erfolgt. 25
50. Verfahren nach einem der Ansprüche 40 bis 49, wobei das Aufbringen des Mittels zur Herstellung einer Anodenschicht oder Kathodenschicht auf eine erwärmte Elektrolyt- oder Stützmembran erfolgt.
51. Verfahren nach einem der Ansprüche 40 bis 50, wobei in Schritt (D) zur Schaffung eines festen Verbundes zwischen den Beschichtungen und der Elektrolytmembran auf eine Temperatur von 100 bis 800°C, vorzugsweise 150 bis 500°C, ganz besonders bevorzugt 180 bis 250°C erwärmt wird. 30
52. Verfahren nach Anspruch 51, wobei mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder Mikrowellenstrahlung erwärmt wird.
53. Mittel, umfassend:
- (T1) eine kondensierbare Komponente, die nach der Kondensation einer Anodenschicht oder einer Kathodenschicht einer Membranelektroden Einheit einer Brennstoffzelle Protonenleitfähigkeit verleiht, 35
- (T2) einen Katalysator, der die Anodenreaktion oder die Kathodenreaktion in einer Brennstoffzelle katalysiert, oder eine Vorläuferverbindung des Katalysators,
- (T3) gegebenenfalls einen Katalysatorträger und
- (T4) gegebenenfalls einen Porenbildner, und
- (T5) gegebenenfalls Additive zur Verbesserung von Schaumverhalten, Viskosität und Haftung. 40
54. Mittel nach Anspruch 53, wobei die kondensierbare Komponente, die nach der Kondensation der Anodenschicht oder der Kathodenschicht Protonenleitfähigkeit verleiht, ausgewählt ist aus
- (I) hydrolysierbaren Verbindung des Phosphors oder hydrolysierbaren Nitraten, Oxynitraten, Chloriden, Oxychloriden, Carbonaten, Alkoholaten, Acetaten, Acetylacetonaten eines Metalls oder Halbmetalls, vorzugsweise Aluminiumalkoholaten, Vanadiumalkoholaten, Titanpropylat, Titanethylat, Zirkoniumnitrat, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumpropylat, Zirkoniumacetat oder Zirkoniumacetylacetonat, oder 45
- Metallsäuren des Aluminiums, Titans, Vanadiums, Antimons, Zinns, Bleis, Chroms, Wolframs, Molybdäns, Mangans, wobei Wolframposphorsäure bevorzugt ist,
- und/oder
- (II) einer immobilisierbaren Hydroxysilylalkylsäure von Schwefel oder Phosphor oder ein Salz davon und gegebenenfalls einer die Hydroxysilylalkylsäure des Schwefels oder Phosphors bzw. deren Salz immobilisierende hydrolysierbare Verbindung des Phosphors oder einem hydrolysierbaren Nitrat, Oxynitrat, Chlorid, Oxychlorid, Carbonat, Alkoholat, Acetat, Acetylacetonat eines Metalls oder Halbmetalls, vorzugsweise Diethylphosphonat (DEP), Diethylethylphosphonat (DEEP), Phosphorsäuremethylester, Titanpropylat, Titanethylat, Tetraethylorthosilikat (TEOS) oder Tetramethylorthosilikat (TMOS), Zirkoniumnitrat, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumpropylat, Zirkoniumacetat oder Zirkoniumacetylacetonat. 55
55. Mittel nach Anspruch 53 oder 54, bei dem der Katalysator oder die Vorläuferverbindung des Katalysators ein Platinmetall oder eine Legierung von Platinmetallen und gegebenenfalls einen Kokatalysator umfasst, wobei der Kokatalysator ein Übergangsmetallkomplex des Phthalocyanins oder substituierter Phthalocyanine ist.
56. Mittel nach Anspruch 55, bei dem der Katalysator oder die Vorläuferverbindung des Katalysators Platin, Palladium und/oder Ruthenium umfasst und gegebenenfalls der Übergangsmetallkomplex Nickel und/oder Kobalt umfasst. 60
57. Mittel nach einem der Ansprüche 53 bis 56, bei dem der Porenbildner ein organischer und/oder anorganischer Stoff ist, der sich bei einer Temperatur zwischen 50 und 600°C und vorzugsweise zwischen 100 und 250°C zersetzt.
58. Mittel nach Anspruch 57, bei dem der anorganische Porenbildner Ammoniumcarbonat oder Ammoniumbicarbonat ist. 65
59. Mittel nach einem der Ansprüche 53 bis 54, wobei der Katalysatorträger elektrisch leitfähig ist und vorzugsweise aus Ruß, Graphit, Kohle, Kohlenstoff, Aktivkohle oder Metalloxiden besteht.

60. Verwendung einer Elektrolytmembran gemäß einer der Ansprüche 1 bis 16 in einer Brennstoffzelle.  
61. Verwendung nach Anspruch 61, wobei die Brennstoffzelle eine Direktmethanol-Brennstoffzelle oder eine Reformat-Brennstoffzelle ist.  
62. Verwendung einer Elektrolytmembran gemäß einer der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung einer Membranelektroden-  
elektroden-  
einheit, einer Brennstoffzelle, oder eines Brennstoffzellenstacks.  
63. Verwendung einer Membranelektroden-  
einheit gemäß einem der Ansprüche 26 bis 39 in einer Brennstoffzelle.  
64. Verwendung nach Anspruch 63, wobei die Brennstoffzelle eine Direktmethanol-Brennstoffzelle oder eine Reformat-Brennstoffzelle ist.  
65. Brennstoffzelle mit einer Elektrolytmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16.  
66. Brennstoffzelle mit einer Membranelektroden-  
einheit gemäß einem der Ansprüche 26 bis 39.  
67. Mobiles oder stationäres System mit einer Membranelektroden-  
einheit, einer Brennstoffzelle oder einem Brennstoffzellenstack, enthaltend eine Elektrolytmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder eine Membranelektroden-  
einheit gemäß einem der Ansprüche 26 bis 39.  
68. Mobiles oder stationäres System nach Anspruch 67, das ein Fahrzeug oder ein Hausenergiesystem ist.